THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

Jean CHABERT
Ingénieur F.C.S.L.

1re **THÈSE.** « Contribution à l'étude physico-chimique de la sorption de vapeur d'eau par les fibres textiles. »

2e **THÈSE.** PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : « Les phénomènes électro-statiques dans l'industrie textile. »

Soutenues le 1er Juin 1966 devant la Commission d'examen.

Président : M. G. CHAMPETIER

Examinateurs : MM. P. SIGWALT et J. MEYBECK.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

Jean CHABERT

Ingénieur F.C.S.L.

1re THÈSE. « Contribution à l'étude physico-chimique de la sorption de vapeur d'eau par les fibres textiles. »

2e THÈSE. PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : « Les phénomènes électro-statiques dans l'industrie textile. »

Soutenues le 1er Juin 1966 devant la Commission d'examen.

Président : M. G. CHAMPETIER

Examinateurs : MM. P. SIGWALT et J. MEYBECK.

UNIV. LEIDEN BIBL.

UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

Le doyen : M. ZAMANSKY

MM.	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie organique
	WYART	T Minéralogie et cristallographie
	TEISSIER	T Zoologie
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique E.N.S.
	CARTAN	T Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T Chimie générale
	N...	T Géométrie supérieure
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale S.P.C.N.
MM.	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique E.N.S.
	EFHRUSSI	T Génétique
	GAUTHERET	T Biologie végétale C.P.E.M.
	LUCAS R.	Recherches physiques
	THOMAS A.	T Biologie cellulaire
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique C.P.E.M.
	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale S.P.C.N.
Mlle	GAUCHOIS	T Chimie physique
MM.	THELLIER	T Physique du globe
	PONCIN	T Mécanique générale
	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
	WIEMANN	T Chimie organique et structurale
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralogie et cristallographie
	MATHIEU J.P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T Analyse supérieure
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie appliquée
	DUGUE	T Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANÇON	T Physique S.P.C.N.
	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
	DODEMENT	T Mathématiques M.G.P.
	PISOT	T Technique mathématique de la physique
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
MM.	DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale C.P.E.M.
MM.	PANNETIER	T Chimie générale I
	BRUN	T Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
	OLMER	T Energétique générale
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie C.P.E.M.
	FREYMANN	T Recherches physiques
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
MM.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS G.	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
	BRICARD	T Météorologie
Mme	ALBEFESSARD	T Psycho-physiologie
MM.	JULIA M.	T Etude des molécules naturelles complexes
	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
MM.	MONOD	T Chimie du métabolisme
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	CHATELET	T Chimie C.P.E.M.
	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermodynamique et mécanique physique
MM.	FRANC	T Biologie animale C.P.E.M.
	SCHNELL	T Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale C.P.E.M.
	BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique M.G.P.
	DURAND	T Géologie
	-DELGA	
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie S.P.C.N.
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale S.P.C.N.

Mme	CHOQUET -BRUHAT		Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle	VEIL	T	Physiologie générale
MM.	LWOFF	T	Microbiologie
	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
	CABANNES	T	Mécanique générale
	CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
	COMOLET		Mécanique des fluides
	DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
	HOUILLON		Biologie animale C.P.E.M.
	OLIVIER		Anthropologie
	SAMUEL	T	Mathématiques (E.N.S. Jeunes filles)
	THIRY	T	Mécanique céleste
	ABELES	T	Physique S.P.C.N.
	AMAT	T	Thermodynamique
	AUBOIN	T	Géologie
Mme	BENOIT -GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité
MM.	BOUGIS		Biologie végétale marine, Villefranche-sur-Mer
	RIGAUDY	T	Chimie S.P.C.N.
	COLLONGUES		Chimie C.P.E.M.
	DUBERT		Biochimie
	NOZIERES		Physique générale
	CADIOT		Chimie organique
	IVANOFF		Océanographie physique
	FRANÇOIS		Zoologie
	TALBOT		Génie chimique
Mme	NOUGAREDE		Botanique
MM.	BRUHAT	T	Mathématiques M.P.C.
	FOURNET		Electricité générale
	DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
	FURON	T	Géologie S.P.C.N.
Mme	GANS	T	Génétique
MM.	GENEVES		Biologie végétale C.P.E.M.
	HUPE	T	Pétrographie
	HOLLANDE	T	Biologie générale
	LIONS	T	Analyse numérique
	MAITTE	T	Chimie organique
	NICOLAS		Géologie appliquée
	PANIGEL		Biologie générale
	RAVIER	T	Pétrographie
	MOREL F.	T	Physiologie comparée
	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
	ROUBINE		Electronique E.S.E.
	SILBER	T	Chimie C.P.E.M.
	UEBERSFELD	T	Electronique
		T	Théories physiques
	HERVE	T	Mathématiques
Mme	PECKER -WIMEL	T	Astrophysique
MM.	BALKANSKI		Physique M.P.C.
	LE CORRE	T	Electricité
	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
	ECHALIER		Biologie animale C.P.E.M.
	BARRAUD	T	Physique C.P.E.M.
	DARS		Géologie structurale et appliquée
	CAMEFORT	T	Botanique (Agrégation)
	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
	SIGWALT	T	Chimie S.P.C.N.
	BLAQUIERE		Electronique
	BARUCH		Physique propédeutique
	ARNOUS	T	Physique théorique
	SLONIMSKI		Génétique
	MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
	GAUDEMAR		Chimie propédeutique
	BROUSSE	T	Mécanique théorique
	ROSCH	T	Astronomie
	GUY	T	Physique expérimentale
	LAZARD		Mathématiques M.P.C.
	MOREL P.		Physique M.P.C.
	ARSAC		Programmation
	LEFEBVRE		Chimie M.P.C.
	BOK		Physique propédeutique
	CHAPEVILLE		Biochimie
	BENOIT		Physique C.P.E.M.
	RIO		Chimie C.P.E.M.
	JAUZEIN		Géologie E.N.S.
	PREVOST G.		Biologie végétale C.P.E.M.
	FAVARD P.		Biologie animale C.P.E.M.
Mme	CHARNIAUX -COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle	FICINI		Chimie C.P.E.M.
MM.	LEQUEUX		Astronomie
	COHEN -TANNOUDJI		Physique atomique
	TAVERNIER		Physique C.P.E.M.
	DURAND Michel		Biologie animale S.P.C.N.
	PASCAUD		Physiologie
Mme	PETIT		Biologie animale C.P.E.M.
MM.	CAGNAC		Physique (Agrégation)
	FALK -VAIRANT		Physique nucléaire
	KRASNER	T	Mathématiques
	BENZECRI	T	Statistiques
	VINH MAU		Physique M.G.P.
	DUQUESNES		Physique C.P.E.M.
	SCHUTZEN-BERGER		Programmation
	TREMILLON		Chimie M.P.C.
	FAYARD		Chimie M.P.C.
	BUVET		Chimie C.P.E.M.
	AUTHIER		Physique M.P.C.
	PICINBONO	T	Physique C.P.E.M.
	BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme	PUISEUX DAO		Biologie végétale

Le secrétaire général :
R. POULLAIN

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

MM.	MANGENOT G.	T	Biologie végétale
	JACQUINOT P.	T	Optique
	GUINIER A.	T	Electricité et physique des solides
	GRIVET P.	T	Electronique
	BLANC -LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire
	L'HERITIER P.	T	Génétique des virus
	LEMEE G.	T	Écologie végétale
	MOYSE A.	T	Physiologie végétale
	DODE M.	T	Chimie thermodynamique
	DENY J.	T	Mathématiques
	RIVIERE A.	T	Géologie générale et sédimentologie
	MICHEL A.	T	Chimie minérale
	MAY R.	T	Anatomie comparée
	DELANGE H.	T	Mathématiques
	CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale
	LACOMBE P.	T	Métallurgie
	BENOIT P.	T	Physiologie générale
	GUINOCHET J.	T	Biologie végétale S.P.C.N.
	NERON A.	T	Mathématiques
	NOZERAN R.	T	Botanique approfondie
	CASTAING R.	T	Thermodynamique
	ELLENBERGER F	T	Géologie structurale
	LEDERER E.	T	Chimie biologique
	RIZET J.	T	Génétique
	LENDER T.	T	Biologie animale S.P.C.N.
	POITOU G.	T	Mathématiques
	FREON P.	T	Chimie organique
	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
	BRUNN Jan	T	Géologie historique
	JEAN M.	T	Physique nucléaire
	BERGERARD J.	T	Zoologie
	ROGER J.	T	Paléontologie
	LEFORT M.	T	Chimie nucléaire
	LAGARRIGUE A.	T	Physique des hautes énergies
	JULLIEN J.	T	Chimie structurale organique
	ARNULF A.	T	Optique
	ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
	MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
	MAZET R.	T	Mécanique générale
	DAVID Serge	T	Chimie (Agrégation)
	GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
	LESIEUR L.	T	Mathématiques M.P.C. et algèbre
	KOURGANOFF	T	Astronomie
	ARNOULT P.	T	Physique électronique
	KAHANE J.P.	T	Mathématiques
	BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
Mme	ROIZEN	T	Physique C.P.E.M.
MM.	BERTEIN F.	T	Electronique
	MALGRANGE B.	T	Mathématiques
	CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
	FRIEDEL J.	T	Physique des solides
	CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
	MEYER P.	T	Physique théorique et atomique
	LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
	CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
	DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
	CERF J.	T	Mathématiques
	D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
	SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
	DE GENNES P.	T	Physique des solides
Mme	MARTY N.		Physique propédeutique
	GOURDIN M.		Physique théorique
	PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
	GORENFLOT E.		Biologie végétale S.P.C.N.
	RIOU M.		Physique nucléaire
	BROUSSE R.		Géologie S.P.C.N.
	LIORET C.		Physiologie végétale
	CLAUSER H.		Chimie biologique
	JANCOVICI B.		Physique atomique
	LURCAT J.		Physique propédeutique
	LE BERRE J.		Entomologie
	LAVOREL J.		Biophysique
	PERIO P.		Physique propédeutique
	FETIZON M.		Stéréochimie
	CHEMLA M.		Chimie des isotopes
	MAZIERES C.		Chimie S.P.C.N.
	VILKAS M.		Chimie C.P.E.M.
	BLANDIN A.		Physique des solides
	BRUN G.		Génétique
	MERCOUROFF		Physique (Agrégation)
	ANDRE J.		Microscopie électronique
	CHEVALLIER F.		Physiologie animale
Mlle	MARCOU		Biologie cellulaire C.P.E.M.
MM.	BOURDU R.		Physiologie végétale
	BERKALOFF A.		Biologie animale C.P.E.M.
Mlle	LEFORT M.		Biologie cellulaire C.P.E.M.
Mme	LAMBERT		Physique C.P.E.M.
MM.	BIZOT J.C.		Physique M.P.C.
	GUIRAUD J.P.		Mécanique
	LABOUESSE B.		Chimie S.P.C.N.

A ma femme
A ma mère

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, en collaboration avec M. A. BANDERET, *Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse et à l'Ecole d'Application des Hauts Polymères.*

Il revient à M. le Professeur J. MEYBECK, *Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie et du Centre de Recherches Textiles, le mérite de m'avoir suggéré ce sujet de recherches et d'avoir mis à ma disposition les importants moyens pour le réaliser.*

J'exprime à l'un comme à l'autre toute ma reconnaissance pour les précieux conseils dont ils m'ont fait part et les encouragements qu'ils m'ont prodigués, au cours de mes recherches.

M. le Professeur G. CHAMPETIER *a bien voulu accepter de présider le jury chargé d'examiner ce travail et M. le Professeur* P. SIGWALT *a consenti à assumer les fonctions de rapporteur. Qu'il me soit permis de leur exprimer à chacun ma vive gratitude.*

Je remercie également la Compagnie Industrielle des Textiles Artificiels et Synthétiques en la personne de MM. N. DRISCH *et* R. PRIOU, *ainsi que la Société* RHODIACÉTA *en la personne de MM.* J. CORBIÈRE *et* J. CHAMBION, *pour les échantillons qu'ils ont bien voulu mettre à ma disposition.*

Je ne saurais oublier qu'un travail aussi important n'aurait pu être réalisé sans l'aide de mes collaborateurs directs. Je remercie tout spécialement M. J. DIEMUNSCH *et M^lle* M. SCHLIENGER *qui ont assuré les relais indispensables au cours d'expériences longues et délicates.*

Je remercie enfin MM. N. IWANOW *et* R. SCHNEIDER, *du Laboratoire d'Optique, pour le concours qu'ils m'ont apporté dans la réalisation des coupes microscopiques et des clichés correspondants, ainsi que M^me* M.T. REITZER, *du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, à qui je dois les mesures de degrés de polymérisation.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA SORPTION DE VAPEUR D'EAU PAR LES FIBRES TEXTILES

par

Jean CHABERT

CENTRE DE RECHERCHES TEXTILES DE MULHOUSE

INTRODUCTION

Il est actuellement bien établi que les fibres textiles présentent une structure particulière dans laquelle les chaînes macromoléculaires qui les constituent passent progressivement et périodiquement d'un état bien organisé à un état de désordre relatif. Cette hétérogénéité, qui confère aux polymères fibreux d'intéressantes propriétés, n'en facilite pourtant pas l'étude. En effet, si les techniques physiques d'investigation, comme la diffraction des rayons X, permettent de caractériser d'une façon assez précise les régions où règne un ordre latéral élevé, elles ne fournissent que peu d'informations sur celles où l'organisation structurale se révèle très imparfaite. En contrepartie, le désordre relatif propre à ces domaines donne aux groupes fonctionnels présents sur les macromolécules, une certaine réactivité vis-à-vis des liquides et des gaz. Dans la mesure où l'action de ces derniers n'entraîne pas de modifications irréversibles de la structure, cette propriété peut être utilisée pour l'étude des régions accessibles.

Or, à l'encontre de diverses méthodes chimiques, telles que la formylation ou l'hydrolyse acide, qui provoquent nécessairement une altération définitive des matériaux fibreux, la sorption de vapeur d'eau à température ordinaire ne s'accompagne que d'une évolution réversible qui reste limitée aux domaines accessibles.

On peut donc estimer qu'elle constitue une méthode d'investigation extrêmement sensible pour mettre en évidence des variations de structure, même minimes, entre fibres.

Toutefois, l'absorption de vapeur d'eau par les fibres fait intervenir une série de processus physico-chimiques et physiques très complexes. L'interprétation des résultats exige donc, de la part de l'expérimentateur, une parfaite connaissance de ces phénomènes. Il existe à sa disposition dans la littérature un nombre important de travaux scientifiques sur la sorption. Malgré certaines divergences théoriques, ils ont contribué à éclaircir les principaux problèmes d'ordre fondamental que pose la pénétration de l'eau dans les fibres. Cependant, de nombreux points importants restent encore à préciser.

Il est connu, par exemple, qu'à pression de vapeur relative constante, les équilibres d'absorption, et surtout de désorption, sont très

lents à s'établir. On a donc souvent tendance, dans la pratique du laboratoire, à considérer comme terme final d'évolution des systèmes eau-fibres, des états qui peuvent en être passablement éloignés. En conséquence, la variation de reprise au voisinage des équilibres vrais est encore mal définie et les phénomènes intéressant la zone limitée par les isothermes d'absorption et de désorption, dite zone d'hystérésis, sont a fortiori mal connus. Les rares études cinétiques portant sur des durées assez longues, dont fait mention la littérature, ne semblent pas avoir abouti à des résultats décisifs, faute sans doute de moyens d'investigation suffisamment précis.

Il s'agit pourtant là d'un problème essentiel. En effet, pour étudier la répartition de l'eau dans les fibres aux différents stades de la sorption, on fait généralement appel à un certain nombre d'hypothèses basées sur des notions d'équilibre. Il est donc indispensable de vérifier au préalable dans quelle mesure les données expérimentales obtenues lors de la détermination d'isothermes représentent des valeurs d'équilibre.

Par ailleurs, on peut constater que l'absorption de l'eau par les fibres produit, tout au moins dans une première phase, un dégagement de chaleur notable, qui laisse présager des interactions importantes entre le polymère et les molécules d'eau sorbée. Il n'est évidemment pas possible d'en évaluer l'intensité par des mesures de sorption effectuées à une seule température. Toutefois, les différentes équations proposées pour représenter les isothermes contiennent généralement une constante d'équilibre ou une constante calorimétrique qui permet de calculer l'énergie de ces liaisons. Or, le calcul de ces valeurs peut être vérifié expérimentalement en mesurant les effets thermiques qui accompagnent la pénétration de l'eau dans la fibre. On conçoit donc la contribution importante que peut apporter la calorimétrie dans l'étude fondamentale de ces phénomènes. Cependant, ces techniques, qui exigent des moyens spécialement adaptés à l'état fibreux, sont restés jusqu'à présent l'apanage de quelques spécialistes.

Il est donc certain que l'étude de la sorption de vapeur d'eau par les fibres textiles constitue un domaine où les recherches sont longues et délicates et où des problèmes importants restent encore à résoudre. En contrepartie, le fait que chaque fibre possède une nature et une structure particulières, et qu'il s'en crée périodiquement de nouvelles, offre au chercheur un champ d'action pratiquement illimité.

Au cours de nos travaux personnels, nous nous sommes d'abord attachés à constituer, en mettant en œuvre des techniques de sorption et de microcalorimétrie, un ensemble homogène de résultats, présentant les garanties nécessaires pour servir ensuite de base à une étude physico-chimique des phénomènes d'absorption et de désorption.

La réalisation de ce programme de recherches a exigé, en premier lieu, la mise au point de méthodes de mesures suffisamment sensibles et précises pour permettre la détermination d'isothermes de sorption dans les cas les plus difficiles, en particulier celui des fibres très hydrophobes. Elles ont été conçues de telle façon qu'elles se prêtent également à des études cinétiques de sorption portant sur des durées très longues, de l'ordre de plusieurs années.

Parallèlement, nous avons élaboré les dispositifs calorimétriques spéciaux, nécessaires pour mesurer les effets thermiques qui se manifestent au cours de l'absorption de vapeur d'eau par les matériaux fibreux.

Toutefois, avant d'aborder les mesures proprement dites, nous avons tenu à étudier d'une manière approfondie les principaux facteurs opératoires qui peuvent avoir une influence importante sur les résultats expérimentaux, c'est-à-dire :

— la présence des ensimages et les méthodes de purification des fibres,

— l'incidence des traitements préalables de relaxation en atmosphère de vapeur saturante,

— l'action de la température au cours du séchage des échantillons.

Cette étude préliminaire nous a permis de fixer d'une façon définitive les conditions opératoires à adopter pour la conduite des essais.

Ces problèmes techniques alors résolus, nous avons pu axer nos recherches suivant trois directions principales :

— Détermination des équilibres d'absorption et de désorption à différentes humidités relatives,

— Mesure des quantités de chaleur dégagées au cours de la pénétration de l'eau sorbée dans les fibres,

— Etude des vitesses de reprise, en absorption et désorption, à pression de vapeur relative constante et, plus particulièrement, étude de la lente évolution des systèmes eau-fibres au voisinage des équilibres.

Les résultats expérimentaux obtenus dans chacun de ces domaines se sont révélés en eux-mêmes riches d'enseignements. Ils nous ont permis principalement :

— d'étudier l'existence et les causes de l'hystérésis qui se manifeste entre les isothermes d'absorption et de désorption et d'établir, à ce propos, une distinction très nette entre les fibres constituées d'assemblages moléculaires fortement rigides et celles formées de systèmes plus souples ;

— de vérifier que l'eau sorbée se fixe et se répartit dans les fibres sous des formes différentes.

Toutefois, l'étude quantitative de la répartition de l'eau absorbée et la caractérisation des domaines accessibles des polymères ont nécessité une analyse plus approfondie des isothermes établies.

En nous basant sur des hypothèses connues, développées suivant la thermodynamique des solutions, nous avons pu ainsi déterminer :

— les proportions d'eau libre et d'eau liée en fonction de la reprise totale,

— la fraction de polymère qui participe effectivement à la sorption.

Dans le cas des fibres cellulosiques, dont nous nous sommes plus spécialement occupées, les résultats de ces calculs, confrontés avec les données calorimétriques précédemment obtenues, nous ont également permis :

— de proposer une valeur de l'énergie des liaisons hydrogène formées au cours de la sorption par l'hydratation progressive des groupes sorbants présents sur les chaînes cellulosiques accessibles,

— de montrer qu'il existe dans la fibre une pression interne dont nous avons pu évaluer la variation en fonction de la reprise.

Les conclusions tirées de cette étude ont été ensuite comparées à celles auxquelles aboutissent des théories reposant sur les lois physiques de l'absorption en couches monomoléculaires.

Enfin, pour parachever ce travail, nous avons montré sur quelques exemples que les mesures de sorption et la calorimétrie permettent de déterminer l'importance des différents domaines capillaires qui existent à l'intérieur des fibres.

Grâce à ces deux méthodes complémentaires d'investigation, nous avons donc pu apporter une contribution nouvelle à l'étude d'un certain nombre de matériaux fibreux, aussi bien au niveau de leur organisation macromoléculaire élémentaire, qu'à celui de leur macrostructure.

I — ETUDE DES DIFFERENTES TECHNIQUES PROPOSEES DANS LA LITTERATURE

Avant de choisir et de mettre en œuvre les méthodes d'investigation les mieux adaptées au programme de recherches dont nous venons de définir les grandes lignes, il est utile de faire l'inventaire des techniques déjà publiées, concernant la détermination des isothermes de sorption et la mesure des effets thermiques qui accompagnent la pénétration de l'eau dans les fibres.

I.1 — Mesures de sorption de vapeur d'eau par les fibres.

Depuis les études fondamentales d'Urquhardt et de ses collaborateurs [1, 2], un grand nombre de chercheurs ont décrit des dispositifs divers qui diffèrent suivant les moyens adoptés pour mesurer, à température constante, la quantité d'eau sorbée par les fibres et la pression de la vapeur d'eau s'exerçant sur elles. Néanmoins, ces méthodes peuvent se classer dans trois catégories principales, suivant qu'elles font appel à des mesures volumétriques ou pondérales, ou qu'elles mettent en jeu des variations de propriétés physiques de la matière sorbante.

I.1.1 — Méthodes basées sur des propriétés physiques des fibres.

Un certain nombre de propriétés physiques des matériaux textiles varie d'une façon importante en fonction de leur état d'hydratation. Il est donc possible de mesurer la reprise par des méthodes indirectes, parmi lesquelles la spectrographie infra-rouge et la résonance paramagnétique.

On a également proposé d'utiliser la variation des propriétés électriques des fibres — constante diélectrique ou résistivité — pour évaluer leur teneur en humidité. Les relations entre la constante diélectrique des substances fibreuses et la quantité d'eau qu'elles contiennent ont fait l'objet d'études de la part de Argue et Maass [3], ainsi que de Kane [4]. On doit également à Stierlin [5], à Toner, Bowen et Whitwell [6] et surtout à Hearle [7] un certain nombre de mémoires concernant l'influence de la reprise des fibres sur leur résistivité. Nos propres travaux dans ce domaine [8] nous ont permis de constater que les méthodes de mesures basées sur les propriétés électriques des fibres étaient de mise en œuvre délicate. En effet :

a) La résistance électrique très élevée des fibres hydrophobes est difficilement mesurable aux faibles humidités,

b) La relation qui lie la résistivité des fibres à la reprise n'est pas linéaire,

c) L'influence des impuretés est très sensible.

Ces techniques ont contribué parfois à la réalisation d'appareils permettant de contrôler industriellement l'humidité des matières textiles, mais elles ne semblent pas jusqu'ici avoir permis des mesures très précises de laboratoire.

I.1.2 — Méthodes volumétriques.

On a quelquefois employé, pour mesurer l'absorption de vapeur d'eau par les fibres, des techniques analogues à celles que l'on utilise pour déterminer la surface interne des matériaux poreux ou pulvérulents par absorption de gaz inertes. Les dispositifs décrits dans la littérature présentent des aspects quelque peu différents, suivant les travaux pour lesquels ils ont été conçus [9, 10]. Cependant, dans leur principe, ils consistent essentiellement en une enceinte de verre, reliée au

moyen d'une vanne à mercure à une petite ampoule entièrement remplie par les fibres à étudier. Le volume intérieur de l'appareil est d'abord déterminé en utilisant un gaz tel que l'hélium. On effectue ensuite un vide poussé pour dessécher complètement l'échantillon et l'on ferme la vanne pour l'isoler du reste du dispositif. On introduit alors dans ce dernier une petite quantité d'eau déterminée. Après vaporisation complète du liquide, on détermine par visée manométrique la nouvelle pression établie. On met les fibres en communication avec le reste de l'appareil et, lorsque l'équilibre est atteint, on mesure de nouveau la pression résiduelle de la vapeur d'eau. Si le volume et la température sont connus, la différence obtenue permet de calculer la quantité d'eau absorbée par l'échantillon. En répétant ces opérations à différentes pressions initiales, on peut déterminer l'isotherme d'absorption de l'échantillon considéré.

Cette méthode a été utilisée en particulier par URQUHARDT et ses collaborateurs [1, 2], par FREY et MOORE [11], et aussi par TAYLOR [12]. Elle reste cependant délicate à utiliser : il est en effet difficile de mesurer le volume intérieur de l'enceinte avec précision et l'on doit tenir compte, dans le calcul de la reprise de l'échantillon, de la propre sorption des parois de verre qui est fonction de la pression de vapeur, comme nous l'avons nous-mêmes vérifié [13].

I.1.3 — **Méthodes gravimétriques.**

Les méthodes gravimétriques sont certainement celles qui ont acquis et gardent encore la faveur de la plupart des spécialistes, car elles permettent de déceler de très faibles variations de sorption avec une grande précision. Les techniques de mesures et leurs difficultés de mise en œuvre diffèrent, bien entendu, suivant les conditions opératoires dans lesquelles doivent être effectués les essais.

Lorsque l'on désire déterminer des reprises dans l'air humide à la pression atmosphérique, on utilise généralement un dispositif dont l'élément essentiel est une balance sensible classique comme WINK [14], l'un des premiers, l'a proposé. Si les mesures doivent porter sur des échantillons très légers, pour lesquels la sensibilité d'un tel appareil serait trop faible, on a recours aux balances de torsion, comme l'ont fait HERMANS [15], AYER [16] ou DENTON [17], dont les travaux portaient sur des monofilaments ou des fibres unitaires. D'une façon générale, la fragilité des équipages de ces balances exige qu'ils soient isolés de l'atmosphère dans laquelle se trouvent les fibres à étudier. En effet, aux humidités relatives élevées, et surtout dans le cas où l'on opère à des températures supérieures à la température ambiante, des condensations peuvent se produire sur les œuvres vives de l'appareil et provoquer ainsi des perturbations dans les mesures.

Cette difficulté a été résolue dans des appareils beaucoup plus élaborés, du type de ceux décrits par GREGG [18] et plus tard par EYRAUD [19] et par WIEDEMANN [20]. Dans ces derniers, les parties mécaniques délicates, bien que placées dans une enceinte en communication directe avec celle où se trouvent les échantillons, sont protégées par un gaz inerte en légère surpression par rapport à l'atmosphère dans laquelle ont lieu les mesures proprement dites.

Pour éviter cette difficulté, de nombreux auteurs ont préféré employer les dispositifs à ressorts en spirale dont MC BAIN et BAKR [21] ont été les promoteurs, et qui ont été également utilisés sous des formes plus perfectionnées, notamment par GRINDBERG [22], NIKITIN [23], WAHBA et NASHED [24], plus récemment par JEFFRIES [25], et par SEBENDA et PUFFR [26]. Les fibres à étudier sont suspendues à une spirale en métal ou en quartz dont on mesure l'allongement à l'aide d'un cathétomètre de précision. Malgré sa grande fragilité, le quartz est préféré aux métaux, car il a sur eux l'avantage de présenter une grande inertie chimique et une très faible hystérésis. Sans atteindre la sensibilité des balances classiques, les ressorts en spirale convenablement choisis en

fonction du poids des échantillons, permettent d'apprécier des variations de 0,02 % de ce dernier.

Toutefois, les méthodes précédemment décrites ne peuvent conduire à des résultats précis que si l'on est en mesure de maintenir constantes la température et surtout l'humidité relative de l'atmosphère environnant les fibres à étudier. Si, dans la plupart des cas, il est relativement facile d'obtenir une température constante dans une enceinte donnée, il est parfois plus délicat de faire varier progressivement ou de fixer d'une façon stable la pression de vapeur dans l'appareil considéré. Lorsque l'on travaille aux températures ambiantes, il est commode d'utiliser des solutions d'acides sulfurique ou phosphorique, ou des solutions salines saturées, dont les tensions de vapeur sont connues.

Lorsque les essais doivent être faits à des températures plus élevées, pour lesquelles les tensions de vapeur de ces solutions n'ont pas été déterminées, on se base sur le fait que la pression de vapeur d'un liquide ne dépend que de la température à laquelle on le maintient. On utilise donc un appareil étanche, comprenant deux enceintes communiquant l'une avec l'autre : dans la première se trouve le liquide maintenu à une température donnée, déterminant la tension de vapeur de l'atmosphère totale ; dans la seconde, portée à une température supérieure, se trouve l'échantillon à étudier, suspendu au système de détection choisi pour mesurer les variations de sorption. Cette technique a notamment été employée par Mc Bain et Bakr [21], Wahba et Nashed [24] et Jeffries [25] pour des études effectuées avec l'aide de ressorts de quartz. Elle a été également utilisée sous une forme plus élaborée par Wiegerink [27] au cours d'importants travaux sur la sorption des fibres. Le dispositif qu'il a proposé mérite une mention toute particulière, car il constitue le prototype des étuves de conditionnement modernes à atmosphère contrôlée.

Enfin, certains spécialistes, comme Sebenda et Puffr [26], tout en utilisant les ressorts de quartz pour détecter les variations de poids de l'échantillon à étudier, mesurent directement par visées manométriques la pression de vapeur à laquelle ils opèrent. A 20° C, les variations de la pression relative peuvent être déterminées à 2 % près. En contrepartie, comme nous l'avons dit, l'emploi de ressorts en spirale limite la sensibilité des mesures de sorption à 0,02 %. Enfin, les difficultés de mise en œuvre, ainsi que le prix des ressorts de quartz eux-mêmes, sont à prendre en considération lorsque l'on a à effectuer des séries importantes de déterminations.

I.2 — Mesure des effets thermiques accompagnant la sorption de vapeur d'eau par les fibres.

Du point de vue thermodynamique, des mesures de sorption effectuées à température constante T ne permettent que de calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du liquide absorbé ou celle du système total constitué par le matériau absorbant et le liquide absorbé. D'après l'équation fondamentale de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

à cette variation d'énergie libre correspond un terme enthalpique ΔH qu'il convient de déterminer pour accéder à la variation d'entropie ΔS qui caractérise le système en question.

Lorsque l'on dispose d'isothermes à différentes températures, on peut avoir recours à l'équation de Kirchhoff (dérivée de la relation de Clausius-Clapeyron) pour calculer l'effet thermique $\overline{\Delta H}$ correspondant à l'énergie de liaison moléculaire du liquide fixé par l'absorbant :

$$\overline{\Delta H} = - R \left[\frac{d\ (\mathrm{Ln}\ p/p_0)}{d\ (1/T)} \right]_{r\ =\ c^{te}}$$

équation dans laquelle :

R est la constante des gaz parfaits
p/p_o la pression relative de la vapeur
T la température absolue
r la reprise

Dans le cas où l'on ne dispose que d'isothermes établies à une seule température, il est nécessaire, pour déterminer $\overline{\Delta H}$, de procéder à des mesures calorimétriques indirectes, dites mesures de chaleur de mouillage ou d'immersion.

De nombreux calorimètres, spécialement étudiés pour répondre aux conditions exigées par ce genre de déterminations, ont déjà été proposés dans la littérature spécialisée. Si l'on excepte le dispositif isotherme de BUNSEN [28], dit calorimètre à glace, assez rarement employé actuellement [29], on peut classer ces appareils en deux catégories :

— les calorimètres adiabatiques,

— les calorimètres à conduction.

I.2.1 — Calorimètres adiabatiques.

Un calorimètre adiabatique est un appareil dans lequel la chambre de réaction est séparée du milieu extérieur par une paroi parfaitement isolante. Ainsi, la totalité de l'effet thermique produit au cours de l'expérience provoquera, dans l'enceinte intérieure, une variation de température $\Delta\theta$ proportionnelle à la quantité de chaleur Q mise en jeu, telle que : $Q = C \cdot \Delta\theta$, C étant la capacité calorifique de tous les éléments que contient le calorimètre.

Une solution très simple pour réaliser la cellule de mesure consiste à employer un vase DEWAR, qui constitue une enceinte pratiquement adiabatique spécialement aux températures inférieures à la température ambiante. Parmi les nombreux dispositifs basés sur son emploi et spécialement conçus pour la mesure des chaleurs d'immersion, on peut citer celui de BRIGHT, CARSON et DUFF [30] qui semble avoir donné d'excellents résultats dans le cas des fibres textiles. Il faut noter cependant que la capacité calorifique des vases DEWAR varie avec la différence de température existant entre l'enceinte extérieure et le milieu ambiant. Il est donc nécessaire de tenir compte de cette variation dans le calcul des effets thermiques produits et d'utiliser l'équation précédente avec les réserves qui s'imposent.

Pour éviter cette difficulté, REES [31] a réalisé un type d'appareil un peu différent, qui fut également employé par GUTHRIE [32] et qui est constitué par deux vases DEWAR identiques, placés côte-à-côte dans un bloc isolant. Dans chacun des récipients se trouve disposée une petite cloche de verre dont l'embase inférieure est fermée par une plaque rodée et qui est munie à l'extrémité supérieure d'une tubulure à robinet permettant de faire le vide à l'intérieur. L'échantillon de fibre à étudier est placé dans une des deux cloches qui sont alors immergées sous une certaine quantité d'eau. Dans chacun des vases DEWAR est disposé un agitateur qui sert également à repousser les plaques lorsque l'équilibre thermique de l'ensemble est atteint. Ce dernier ainsi que les variations de température qui accompagnent l'immersion des fibres sont détectés par des couples thermoélectriques. Dans le vase DEWAR de comparaison, une résistance chauffante permet de faire passer un courant électrique dont on contrôle rigoureusement l'intensité. Lorsque l'on engage une réaction dans le récipient réservé à cet effet, on fait passer dans le second une intensité telle que la différence des tensions mesurées aux bornes de chaque thermocouple reste nulle pendant toute la durée de l'expérience. La détermination de la chaleur d'immersion des fibres dans le liquide se réduit donc à une mesure ampérométrique. On évite ainsi d'introduire dans le calcul de l'effet thermique produit la valeur en eau du calorimètre, qui se trouve être un facteur d'erreur

important. Mais on conçoit, par contre, que le système d'asservissement du courant électrique à l'échauffement du vase de réaction soit très délicat à réaliser.

Cet exemple permet de constater que la difficulté majeure à laquelle on se heurte lors des déterminations de chaleur de mouillage des fibres consiste à les maintenir dans un état de siccité ou d'hydratation donné dans un récipient immergé dans l'eau, pendant le temps nécessaire à la recherche de l'équilibre thermique du calorimètre. D'autre part, ce récipient doit être ouvert au moment voulu, au moyen d'un dispositif dont la manipulation ne produise qu'une quantité de chaleur négligeable. Dans les calorimètres du type de ceux de Bright ou de Rees, les fibres sont placées dans des dispositifs étanches dont on dégage le couvercle par pression sur l'axe de l'agitateur qui sert à homogénéiser le milieu liquide ou sur une baguette disposée à cet effet. Cette opération produit obligatoirement un échauffement, qui est difficilement contrôlable. Dans d'autres appareils, tels ceux de Boyd et Harkins [33] ou de Morrisson et Dziecіuch [34], la matière est enfermée dans un tube scellé en verre mince qui peut être alors immergé en toute sécurité. Lorsque la température constante est atteinte dans l'ensemble du dispositif, on brise la paroi du tube par une légère pression. De l'avis autorisé de nombreux spécialistes, ce procédé, qui peut sembler brutal, provoque un effet thermique moindre et mieux contrôlable que ceux qui induisent des frottements. Néanmoins, dans tous les types de calorimètres que nous venons de passer en revue, l'agitation du milieu réactionnel reste nécessaire et introduit, par conséquent, un dégagement de chaleur parasite qui demeure inévitable.

I.2.2 — **Microcalorimètres à conduction.**

Les microcalorimètres à conduction mis au point par Tian [35], puis par Calvet [36], sont d'une conception entièrement différente. Au lieu de concentrer l'effet thermique à étudier dans une enceinte adiabatique, on évacue, à travers les parois de la cellule de mesure, les calories dégagées par la réaction au fur et à mesure qu'elles se produisent. La mesure du flux thermique ainsi créé est effectuée au moyen d'une série de couples thermoélectriques, dont les jonctions « chaudes » auscultent point par point la surface conductrice de la cellule, tandis que les jonctions « froides » sont maintenues à la température constante de l'enceinte extérieure. A chaque instant, le débit thermique du milieu réactionnel est donc proportionnel à la différence de potentiel enregistrée aux bornes des couples. Une fois l'appareil étalonné, l'intégration de cette variable pendant la durée totale de la réaction permet de calculer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée. Pour obtenir le maximum de précision et de stabilité, la tension électrique délivrée par le détecteur associé à la cellule de mesure, doit être comparée à la tension de référence d'un détecteur identique, accouplé à une cellule témoin, absolument symétrique. L'ensemble est placé dans un bloc d'aluminium cylindro-conique maintenu à température rigoureusement constante (10^{-3} °C). La sensibilité de l'appareil, comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} watts, n'est limitée que par le bruit de fond des couples dû à l'agitation thermique des électrons au niveau des jonctions.

A la recherche d'une sensibilité encore plus grande, Calvet et Guillaud [37] ont récemment étudié le remplacement des couples thermoélectriques par des éléments semi-conducteurs. On trouve d'ailleurs dans la littérature quelques tentatives semblables, notamment celle de Zettlemoyer et ses collaborateurs [38] concernant le calorimètre de Boyd. Mais les améliorations qu'apportent les thermistors ne semblent pas compenser les inconvénients qu'ils procurent.

Par ailleurs, le « comptage » des calories évacuées par petits éléments de la surface de transfert ainsi que la réduction du volume utile des cellules de mesure rendent inutile l'agitation mécanique du milieu réactionnel. Enfin, de nouvelles techniques opératoires proposées par Bal-

TABLEAU I

Origine et caractéristiques des fibres utilisées

Fibres		Origine	Références	DP
Classe	Nature			
Fibres cellulosiques naturelles et régénérées	Viscose	C.I.T.A.S. - 640	1,5 deniers — l.c. : 40 mm	270
	Polynosique Z 54	C.I.T.A.S. - 642	1,5 deniers — l.c. : 40 mm	440
	Polynosique BX	C.I.T.A.S. - 638	0,8 denier — fibre continue	540
	Acétate	Rhodiacéta	3 deniers — l.c. : 60 mm	—
	Triacétate	Rhodiacéta	2,5 deniers — l.c. : 60 mm	211
	Coton	USA-Good Middling	1 1/32 inches	2495
	α-Cellulose I	obtenus à partir d'un fil de coton Karnak **		2900
	α-Cellulose II gt *			2600
	α-Cellulose II ft *			2540
	α-Cellulose II st *			2750
Fibres synthétiques	Vinylal FHJ	Kurashiki	1,4 et 1,5 deniers	≃ 1400
	Vinylal FHP	fibres expérimentales	1,5 deniers	
	Vinylal FSJ		2,3 deniers — fibre continue	
	Vinylal FSMJ		6 deniers — fibre continue	
	Polyamide 6-6	Rhodiacéta	3 deniers — l.c. : 100 mm	57
	Polyamide 6	Bayer	3,2 deniers — l.c. : 60 mm	—
	Polyamide 11	S.V.A.T.	2,9 deniers — l.c. : 62 mm	—
	Polyester	Rhodiacéta	3 deniers — l.c. : 60 mm	111
	Laine	Australie	Qualité Mérinos	—

C.I.T.A.S. : Compagnie Industrielle des Textiles Artificiels et Synthétiques.
S.V.A.T. : Société Valentinoise d'Applications Textiles.
l.c. : Longueur de coupe.
*gt, ft : Echantillons traités sous tension dans NaOH (300 g par litre à 15° C).
*st : Echantillon traité sans tension dans NaOH (300 g par litre à 15° C).
**DP : Degré de polymérisation : 2600.
Les références FHJ, FHP, FSJ, FSMJ correspondent à un code de laboratoire.

CERYK, BOIVINET et CALVET [39] permettent actuellement de réduire à des valeurs négligeables les effets thermiques parasites produits au moment de la mise en contact des matériaux à étudier avec les liquides ou les gaz qu'ils doivent absorber au cours de la réaction.

II — REFERENCES ET CARACTERISATIONS DES FIBRES TEXTILES UTILISEES

Il y a quelques années, lorsque nous avons axé nos recherches sur la sorption de vapeur d'eau par les polymères fibreux, la plupart des fibres artificielles et synthétiques de production française n'avait fait l'objet, dans ce domaine, d'aucune étude scientifique fondamentale. Par contre, à cette époque, d'importants travaux ayant trait à la sorption de nombreuses fibres étrangères avaient déjà été largement diffusés [1, 2, 7, 12, 27, 40 à 48, etc.]. C'est pourquoi, en accord avec les producteurs français, nous avons entrepris de combler cette lacune et de faire porter ce travail sur un ensemble de fibres de leur fabrication, auquel nous avons ajouté, à titre comparatif, quelques fibres naturelles ou produites par synthèse à l'étranger.

Le tableau I donne la liste des échantillons retenus, accompagnés de quelques-unes de leurs caractéristiques technologiques.

Comme on peut le constater, les fibres textiles énumérées sont de nature et de types différents. On y trouve en effet :

— Des fibres cellulosiques naturelles ou des matériaux textiles qui en dérivent sans modification importante de la structure primitive (coton, α-cellulose I) ;

— Des fibres cellulosiques, obtenues à partir des précédentes par des traitements chimiques alcalins qui, sans détruire l'état fibreux initial, modifient profondément l'organisation intermoléculaire du polymère de départ. Elles sont représentées par les α-celluloses II ;

— Des fibres artificielles ou synthétiques obtenues à partir de polymères fondus ou en solution, et dont les caractères structuraux sont fonction des procédés de fabrication employés :

a) filage avec régénération en bain d'acide sulfurique ou de sulfate de soude ; c'est le cas de la viscose traditionnelle, des fibres polynosiques Z 54 et BX et de certaines fibres d'alcool polyvinylique ou vinylals, représentées par les types FHJ et FHP ;

b) filage à sec avec évaporation simultanée du solvant du polymère, méthode employée pour l'acétate et le triacétate de cellulose, ainsi que pour le vinylal FSJ ;

c) filage par extrusion à travers les filières, du polymère fondu, procédé utilisé notamment pour les fibres de polyamide, de polyester et de vinylal dit « semi-melt » (FSMJ).

Les fibres ainsi réalisées sont soumises à un étirage subséquent, puis à des traitements thermiques ou chimiques éventuels, qui jouent également un rôle important dans l'établissement de leur structure définitive.

Enfin, nous ne traiterons pas ici, volontairement, de la sorption des fibres de polyacrylonitrile et de polychlorure de vinyle. En effet, elles font actuellement l'objet, de la part de l'un de nos collaborateurs, d'un travail de recherche particulier qui a déjà donné matière à plusieurs publications récentes [49, 50].

Comme il est difficile de reconstituer fidèlement l'histoire complète des divers échantillons à étudier, nous avons procédé, pour les caractériser, à un certain nombre de déterminations physiques ou physico-chimiques. Ainsi, pour chaque groupe de fibres de même nature, des examens aux rayons X nous ont permis de comparer le degré d'orienta-

tion et d'organisation cristalline des chaînes macromoléculaires qui les constituent. De même, la mesure du degré de polymérisation (DP) nous a renseignés sur la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires constituant les différents polymères. Dans certains cas, l'aspect des fibres sous microscope a également été examiné pour deux raisons différentes :

a) mettre en évidence des différences fondamentales de la structure fibrillaire de certains échantillons,

b) mesurer leurs sections transversales en vue de certains calculs intéressant la surface extérieure de ces fibres et effectués dans la partie théorique de ce travail (Chapitre VIII).

Etudions maintenant en détail les caractéristiques de chaque groupe de fibres.

II.1 — Fibres cellulosiques.

Parmi les matériaux cellulosiques retenus, c'est autour des fibres « polynosiques » Z 54 et BX que se concentre l'intérêt principal de ce travail. En effet, leurs caractères structuraux permettent de les classer comme des éléments de transition entre la viscose classique, d'une part, et l'α-cellulose et le coton, d'autre part. Ces fibres cellulosiques régénérées sont obtenues dans des conditions de préparation et de génération différentes de celles de la viscose traditionnelle qui leur confèrent une structure homogène, voisine de celle que l'on retrouve dans les fibres cellulosiques naturelles.

Cette architecture particulière peut être mise en évidence par examen microscopique des fibres traitées par un agent gonflant, acide ou alcalin. Après avoir exercé une pression modérée sur les préparations, les fibrilles apparaissent distinctement dans le cas des fibres polynosiques et du coton. Par contre, le même traitement ne provoque aucune division fibrillaire dans le cas de la viscose, par suite de l'enchevêtrement incohérent des chaînes macromoléculaires constitutives. Les microphotographies (Fig. 1-a, 1-b et 1-c), mises à notre disposition par le Laboratoire Central de la Compagnie Industrielle des Textiles Artificiels et Synthétiques, illustrent bien cette différence de structure.

L'aspect fibrillaire des fibres Z 54 et BX peut également être observé au microscope électronique. Les clichés (Fig. 2-a et 2-b), réalisés au même laboratoire, montrent qu'un traitement par les ultra-sons, appliqué en milieu alcalin aux fibres polynosiques, permet de les dissocier en faisceaux de fibrilles bien séparés. Par contre, ce même traitement ne provoque qu'une destruction anarchique des fibres de viscose.

Enfin, l'homogénéité de la structure interne des fibres Z 54 et BX s'accompagne d'une forme extérieure de la fibre plus régulière : l'examen microscopique de coupes transversales nous a montré que les sections correspondantes sont pratiquement circulaires et non crénelées comme dans le cas de la viscose, comme on peut s'en rendre compte sur les fig. 3-a, 3-b et 3-c.

L'obtention d'une telle structure fibrillaire exige que le degré de polymérisation des chaînes cellulosiques soit élevé. Par détermination viscosimétrique, après dissolution des fibres dans la cuprié thylène-diamine, nous avons obtenu un DP de 540 pour la fibre BX, 440 pour la Z 54 et 270 pour la viscose (Tableau I). Ces valeurs sont caractéristiques des échantillons utilisés. Il existe, en effet, des types de Z 54 dont le DP peut atteindre 530 à 540 et des viscoses classiques dont le degré de polymérisation peut atteindre 330.

D'autre part, les examens aux rayons X permettent de constater que le degré d'ordre latéral des fibres polynosiques est beaucoup plus élevé que celui des fibres artificielles traditionnelles. Les clichés de diffraction que nous avons obtenus sur films plans montrent, en effet, que l'orientation des chaînes macromoléculaires s'accroît et que leur organisation mutuelle se perfectionne, en passant de la viscose à la Z 54 et à la BX (Fig. 4-a, 4-b et 4-c).

Structure fibrillaire

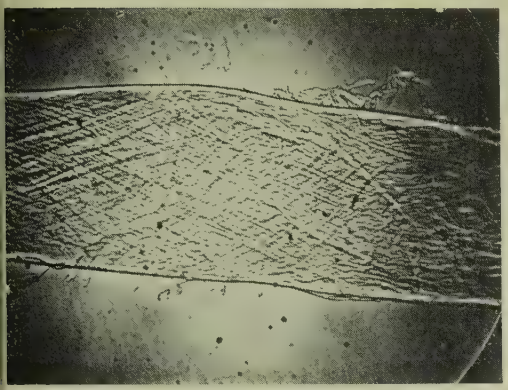


Fig. 1-a
Coton

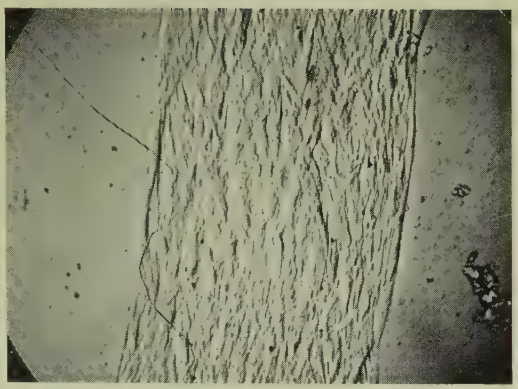


Fig. 1-b
Fibre polynosique

Structure non fibrillaire

Fig. 1-c
Viscose classique

Examen au microscope électronique d'une fibre polynosique et d'une viscose classique après traitement aux ultra-sons dans une solution de soude

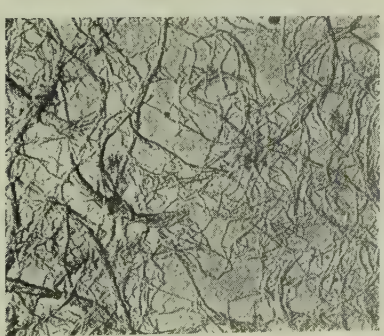


Fig. 2-a
Fibre polynosique

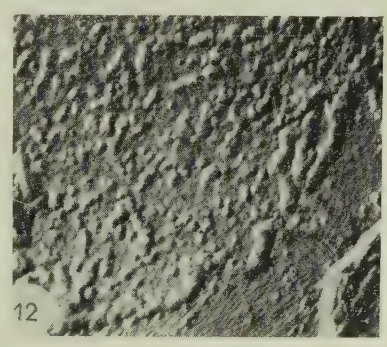


Fig. 2-b
Viscose classique

Examen au microscope optique de coupes transversales
de fibres polynosiques BX et Z 54 et de fibres de viscose classique

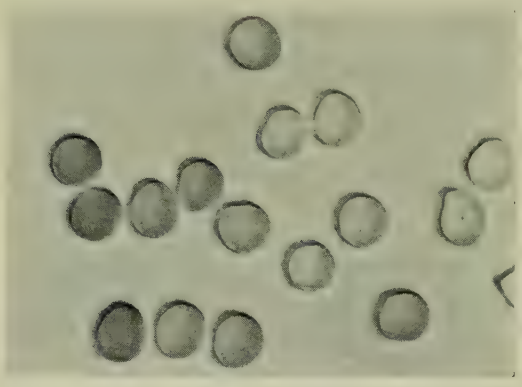


Fig. 3-a
Fibre polynosique BX

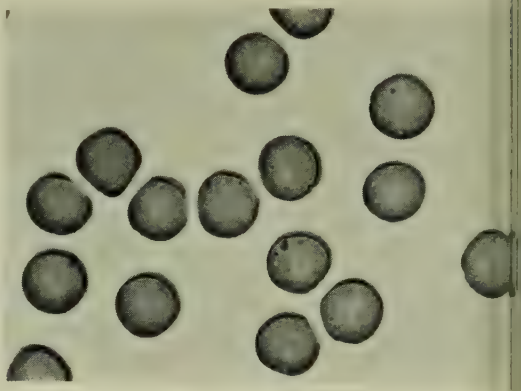


Fig. 3-b
Fibre polynosique Z 54

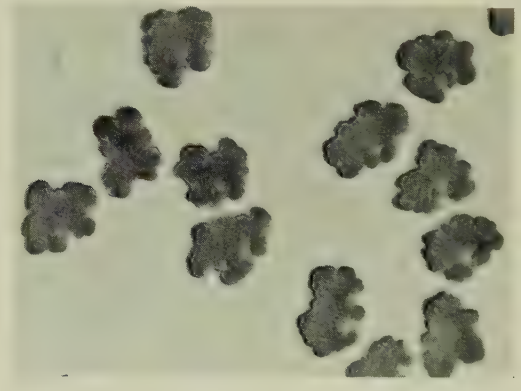


Fig. 3-c
Viscose classique

Clichés de diffraction aux rayons X sur films plans

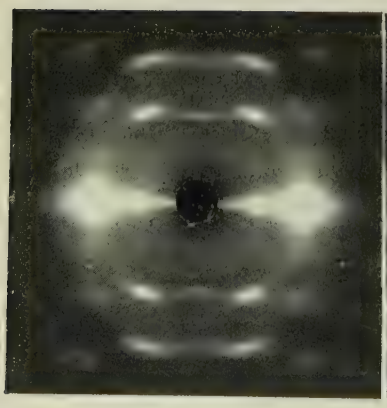


Fig. 4-a
Fibre polynosique BX

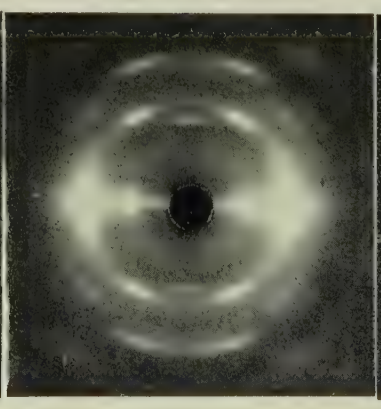


Fig. 4-b
Fibre polynosique Z 54

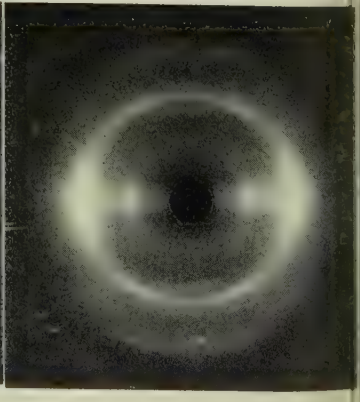


Fig. 4-c
Viscose classique

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

— Source de rayonnement : raie K α du cuivre,
— Tension d'anode : 40 kilovolts,
— Intensité du courant anodique : 20 milliampères,
— Durée d'exposition : 90 minutes,
— Distance de l'échantillon à la plaque photographique : 5,5 cm.

Nous avons procédé également, pour ces trois fibres, à l'étude densitométrique des arcs de diffraction correspondant aux plans $(10\bar{1} + 002)$ et (101). La méthode consiste à établir d'abord les courbes photométriques des clichés précédents suivant des axes d'exploration parallèles à l'axe paratropique. Sur les enregistrements réalisés, on sépare les pics de diffraction relatifs aux plans précités, du fond continu de diffusion de la matière amorphe, suivant la technique préconisée par HERMANS [15]. On calcule la surface de ces raies de diffraction par intégration graphique sur chacun des densitogrammes. On trace ensuite les courbes représentant la variation des valeurs obtenues, en fonction de la distance séparant les lignes d'exploration photométriques de l'axe paratropique (Fig. 5). Les rapports des segments $\overline{MNO}$ et $\overline{PNQ}$ considérés, tels que $\overline{MN} = \overline{NO}$, permettent de déterminer des indices relatifs d'orientation dont les valeurs sont les suivantes :

32,0 pour la fibre BX,
28,5 pour la fibre Z 54,
17,7 pour la viscose classique.

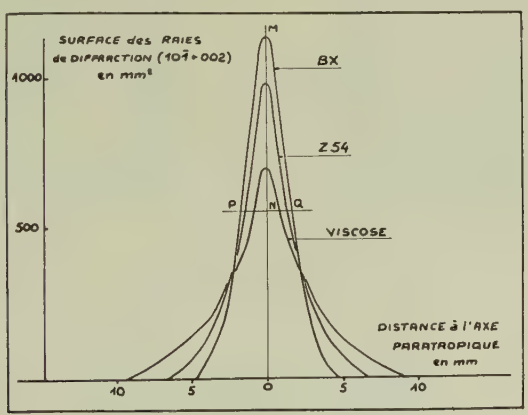


Fig. 5

On pourra constater, au chapitre VI, que ces indices sont inversement proportionnels aux fractions accessibles des polymères correspondants que nous avons déterminées par des mesures d'absorption.

Notons pour terminer, que les clichés précédents contiennent encore d'autres détails qui marquent, eux aussi, cette différentiation entre les trois fibres :

— En effet, les plans sécants (021), dont la direction fait un angle de 57° avec l'axe de la fibre, fournissent des arcs de diffraction beaucoup plus intenses pour les échantillons de BX et Z 54 que pour ceux de viscose.

— D'autre part, les clichés correspondant à ces deux fibres polynosiques comportent, dans la zone voisine de l'axe paratropique, des taches de forme particulière. Leur présence indique que les chaînes

macromoléculaires constituant les domaines d'ordre latéral moyen se présentent déjà sous l'aspect de faisceaux parallèles. Par contre, on peut observer que le cliché fourni par la viscose ne présente à cet endroit qu'une zone de diffusion à peu près isotrope.

***

Enfin, de manière à pouvoir comparer les résultats de sorption obtenus sur ces fibres régénérées avec ceux de matériaux de même nature, mais possédant une organisation structurale plus parfaite, nous avons ajouté à ces échantillons des fibres de coton, d'α-cellulose I et de cellulose II. L'α-cellulose I a été préparée à partir du coton par un traitement faiblement alcalin classique [51]. La cellulose II a été obtenue à partir de cette dernière par immersion dans la soude à 300 g par litre, à 15° C pendant 15 mn, suivie d'un rinçage à chaud, puis de plusieurs autres à froid pendant 24 heures. Le traitement a été effectué avec faible et forte tension, ainsi que sans tension. La comparaison des DP des différents produits obtenus avec celui du coton de départ (Tableau I) indique que les traitements ont été correctement effectués. D'autre part, une série de contrôles par diffraction aux rayons X a montré que la transformation de la cellulose I en cellulose II a été complète.

Enfin, nous avons joint à ce groupe des échantillons de fibres d'acétate et de triacétate de cellulose pour étudier les variations de sorption dues à la substitution progressive des radicaux hydroxyles présents sur les chaînes cellulosiques, par des fonctions esters.

II.2 — Fibres d'alcool polyvinylique ou vinylals.

En regard des celluloses qui comportent par reste anhydro-glucose deux atomes d'oxygène acétals et quatre groupes hydroxyles dont chacun a priori peut constituer un site sorbant, les fibres d'alcool polyvinylique se présentent vis-à-vis de la sorption comme constituées de motifs plus simples. En effet, une seule fonction hydroxyle par reste vinyle est présente sur la macromolécule, à laquelle il faut évidemment ajouter une liaison éther, lorsque le polymère est ponté au formol.

Comme nous l'avons noté au passage, les vinylals retenus pour cette étude appartiennent à trois types différents. Leur structure dépend à la fois du procédé de filage employé pour les réaliser et des traitements chimiques ou thermiques qu'on leur a fait subir ultérieurement :

— Les fibres référencées FHJ et FHP (cf. Tableau I) ont été obtenues par filage de solutions concentrées d'alcool polyvinylique en bain de sulfate de soude, à 70° C, suivi d'un étirage subséquent.

— Les fibres de type FSJ sont également régénérées à partir de solutions aqueuses très concentrées du même polymère, mais elles présentent la particularité d'être filées à sec, dans un courant d'air chaud dans lequel s'évapore l'eau solvante.

Les vinylals ainsi obtenus ont l'inconvénient de gonfler fortement dans l'eau froide et d'être encore solubles à l'ébullition. Pour y remédier, ils doivent subir un traitement au formaldéhyde. Au cours de cette opération, il s'établit un certain nombre de liaisons chimiques intra- et intermoléculaires — O — CH_2 — O —, correspondant à un taux de formalysation global d'environ 30 % (Fig. 6-a).

— Les fibres référencées FSMJ se distinguent des deux types précédents par leur procédé de fabrication spécial (semi-melt) qui leur assure une constitution particulière. Leur filage s'effectue par extrusion d'un polymère fondu dans son eau d'hydratation.

On obtient ainsi des filaments textiles qui ne sont plus solubles dans l'eau bouillante. Il n'est donc plus nécessaire de les traiter au formol.

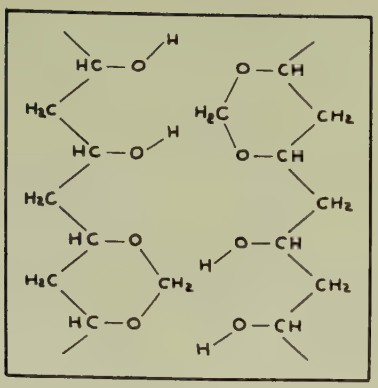


Fig. 6-a

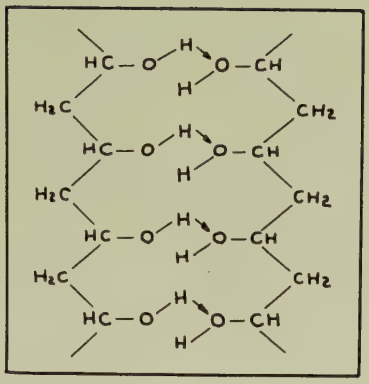


Fig. 6-b

Clichés de diffraction aux rayons X sur films plans

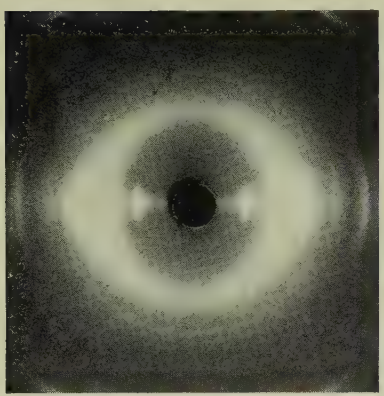


Fig. 7-a
Vinylal FSJ

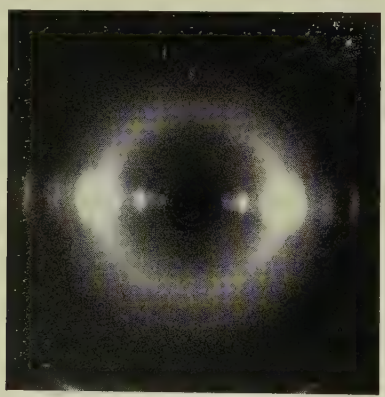


Fig. 7-b
Vinylal FHJ

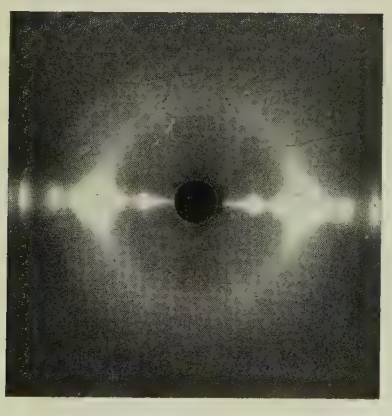


Fig. 7-c
Vinylal FSMJ

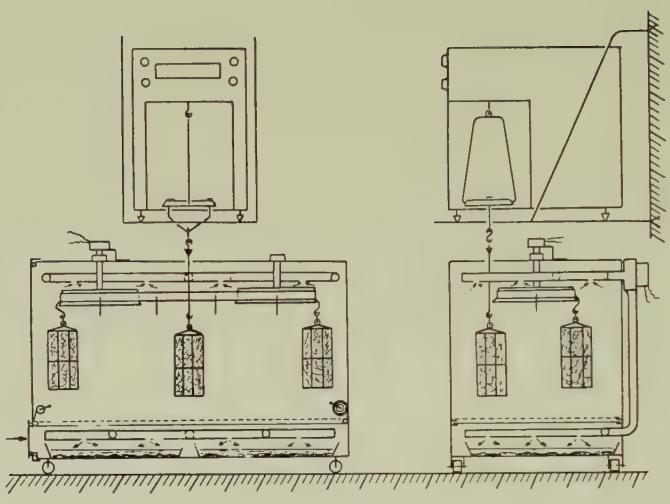


Fig. 8

L'intérêt de l'appareillage que nous avons mis au point réside donc surtout dans ses possibilités nouvelles : sensibilité accrue, fidélité certaine et contrôlable en cours d'essai, sécurité totale lors d'expériences de très longues durées.

Plusieurs cages de ce genre sont disposées dans une salle dont la température est maintenue constante à 20 ± 0,1° C. Pour qu'elle soit uniforme dans tous les points de la pièce, un brassage de l'air est assuré par un ventilateur central. De plus, toutes les parois possèdent une isolation suffisante pour que les échanges thermiques par conduction soient très faibles : on évite ainsi la formation d'une zone plus froide ou plus chaude le long des murs. Enfin, les éléments chauffants ou réfrigérants chargés d'apporter les calories ou les frigories nécessaires sont répartis sur les quatre faces latérales et l'énergie qu'ils dispensent peut être réglée à la demande, en fonction des variations saisonnières de la température extérieure. Les batteries aérothermes sont électriques et le radiateur frigorifique est alimenté par un réservoir d'eau froide de 1 m^3 environ, refroidie à la température désirée par un compresseur au fréon. Chaque batterie possède sa propre ventilation.

Deux thermomètres à contact, fonctionnant en régime ventilé, commandent l'un la mise en route ou l'arrêt des aérothermes, l'autre l'ouverture ou la fermeture d'une électrovanne placée dans le circuit d'eau froide, à l'entrée de l'élément réfrigérant.

Etant donné que les études de sorption engagées doivent être poursuivies sans interruption pendant des mois, il est nécessaire de se prémunir contre tout incident de fonctionnement. Pour éviter en particulier que des intensités trop élevées traversent à chaque fermeture et ouverture du circuit les contacts des thermomètres régulateurs et en abrègent ainsi la durée de vie, un relais électronique n'exigeant pour sa commande que quelques microwatts est inséré entre ces derniers et les organes commandés. De plus, l'expérience ayant montré qu'il est également utile de tenir compte du vieillissement parfois incontrôlable de certains tubes électroniques, nous avons définitivement remplacé les dispositifs comportant des tubes à vide par des montages à transistors présentant une sécurité beaucoup plus grande. Les schémas de ces relais que nous avons mis au point spécialement pour assurer cette fonction sont donnés fig. 9 et 10.

TABLEAU II

Solutions salines saturées	Humidités relatives en %, à 20° C, relevées dans la littérature										Valeurs adoptées
	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]	[60]	[61]	[62]	[63]	[64]	
Chlorure de lithium	12,4	—	—	—	—	15,0	12,5	—	—	15	12
Chlorure de magnésium	33,6	33	—	—	32,0	—	—	—	32,1	—	33,6
Carbonate de potassium	—	44	45	—	—	44	—	—	—	43,5	44
Nitrate de calcium	—	55	55	54,76	—	—	—	—	—	56	55
Nitrate d'ammonium	—	64	64	66,97	—	—	—	63,4	—	—	65
Chlorure de sodium	75,5	76	75	77,73	75,3	—	—	—	74,7	—	75
Chlorure de potassium	—	86	85	85,79	88,0	—	—	85,3	—	—	85
Nitrate de potassium	93,2	—	—	92,47	—	—	—	94,5	—	—	93,2
Sulfate de potassium	97,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97,1

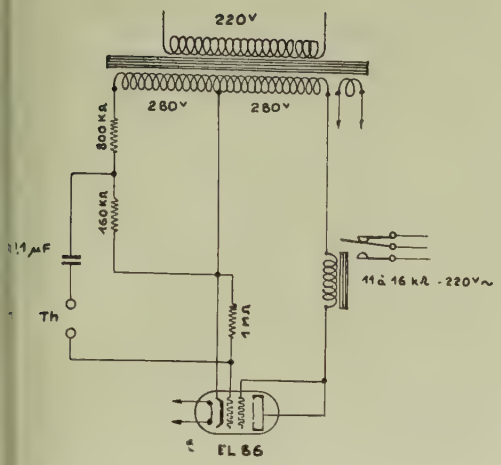
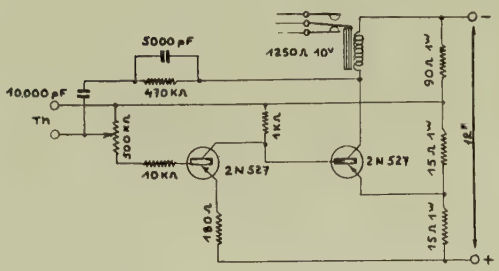


Fig. 9
Régulateur électronique

Circuit de commande du chauffage



Circuit de commande du refroidissement

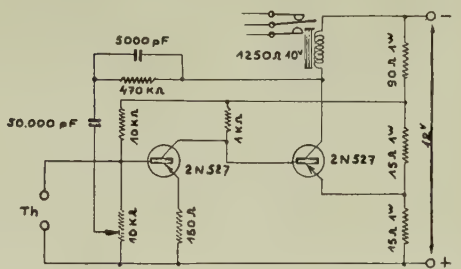


Fig. 10

Enfin, un groupe électrogène est prévu pour fournir l'énergie électrique nécessaire en cas de panne de secteur. Etant assuré d'une température constante à l'intérieur des cages, il suffit d'y disposer des solutions salines appropriées pour y maintenir une humidité relative déterminée.

Celles que nous avons employées ainsi que les valeurs des humidités relatives correspondantes relevées dans la littérature [55 à 64], sont mentionnées dans le tableau II. On remarquera qu'elles présentent des différences sensibles. Les valeurs que nous avons adoptées en définitive, et qui sont indiquées dans la dernière colonne, ont été choisies parmi les publications récentes, en fonction de la qualité des techniques employées pour déterminer leurs tensions de vapeur.

L'utilisation de solutions salines saturées présente un avantage certain sur celle de solutions d'acide sulfurique. En effet, en opérant avec un excès de cristaux, on est assuré de se trouver toujours dans des conditions correspondant à la saturation.

Il n'en est pas de même avec l'acide sulfurique, dont la concentration se modifie lorsque les fibres absorbent ou désorbent des quantités d'eau importantes, ce qui provoque inévitablement une variation de la tension de vapeur. Cependant, nous n'avons pu éviter l'emploi de solutions d'acide sulfurique, lorsque les essais prévus exigeaient de faire varier l'humidité relative par petits intervalles d'environ 1 à 2 %. Mais, dans ce cas, les quantités d'eau sorbée par les fibres étaient extrêmement faibles et nous avons toujours tenu compte, pour exprimer nos résultats, de ces variations de concentration qui sont restées très minimes.

Le brassage de l'atmosphère des cages est assuré par une turbine centrifuge à vitesse réglable, qui aspire l'air dans la partie haute de l'enceinte et le refoule au niveau des bacs contenant les solutions salines,

dont la surface d'évaporation doit être la plus grande possible. Les canalisations d'aspiration et de refoulement sont disposées de telle manière qu'elles distribuent l'air d'une façon homogène. Les échantillons de fibre sont placés dans des paniers inoxydables suspendus à des tourniquets qui effectuent une rotation lente. Ce mouvement intérieur est nécessaire, car, malgré le soin que l'on peut apporter dans la réalisation des cages de sorption, on ne peut éviter de petites variations dans le régime dynamique de la ventilation entre les points centraux et latéraux de l'enceinte. Le faible gradient de pression qui en résulte est suffisant pour modifier légèrement les vitesses de sorption au voisinage de l'équilibre et apporter ainsi une dispersion dans des déterminations qui seraient effectuées sur des échantillons immobiles.

Les pesées se font à l'aide de la balance disposée au-dessus de l'enceinte, en ayant soin d'arrêter la ventilation. Une tige munie de crochets, passant par un trou de quelques millimètres de diamètre percé dans la paroi supérieure, permet de suspendre successivement chaque panier à la balance pour effectuer le contrôle périodique des variations de poids. L'orifice ne reste ouvert que pendant le temps strictement nécessaire pour réaliser les pesées et nous avons vérifié que la diffusion possible de l'air extérieur est trop faible pour apporter une perturbation sensible.

Un panneau latéral amovible sert à introduire, en début d'opération, l'équipement intérieur et les échantillons à étudier. Deux portes étanches situées au bas de la face antérieure permettent l'introduction des bacs au moment des changements de solutions. Il est toutefois nécessaire de procéder aux remplacements de ces dernières sans modifier l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle les fibres ont été amenées en équilibre. C'est pourquoi un rideau en polyéthylène peut être déroulé entre deux rainures pour isoler momentanément les bacs de la partie supérieure de la cage. Après ouverture des panneaux étanches, on change alors rapidement les récipients contenant les solutions salines.

Le nécessaire a été fait pour donner au rideau une étanchéité suffisante. Pour nous en assurer, nous avons placé dans une cage dont l'atmosphère est maintenue à 65 % d'humidité relative, un certain nombre d'échantillons de polyester, d'acétate et de triacétate de cellulose. Lorsque l'équilibre de sorption est atteint, on enferme les paniers contenant les fibres dans des pèse-filtres étanches. Ces manipulations doivent être faites à travers des gants de caoutchouc prévus sur la face avant de la cage, dans le cas particulier de ces contrôles. On remplace alors dans les bacs les solutions de chlorure d'ammonium par des solutions saturées de chlorure de lithium, auxquelles correspond à 20° C une humidité relative de 12 %. Puis on ouvre les pèse-filtres, on dispose à nouveau les paniers sur le carrousel et la perte de poids en désorption est contrôlée jusqu'à l'équilibre. On ferme ensuite le rideau et remplace la solution de chlorure de lithium par de l'anhydride phosphorique. Si l'étanchéité est défectueuse, l'atmosphère de la partie supérieure de la cage se dessèche et les fibres doivent accuser une diminution de poids. Or, dans ces conditions, la perte de poids enregistrée sur les différents échantillons précités ne correspond, sur les courbes de désorption, qu'à une variation de 1,5 % de l'humidité relative en 24 h. On conçoit que, durant ce laps de temps très court que dure un changement de solutions, la variation possible de la pression relative soit extrêmement faible et que le taux de reprise des fibres n'en soit pratiquement pas affecté.

III.1.2 — **Détermination de la masse anhydre des fibres.**

Le dispositif utilisé pour obtenir la masse anhydre m_s des fibres présente certaines analogies avec celui que nous venons de décrire pour l'étude des équilibres de sorption. La cage qui se trouve sous la balance automatique est remplacée par une étuve spécialement adaptée à ces

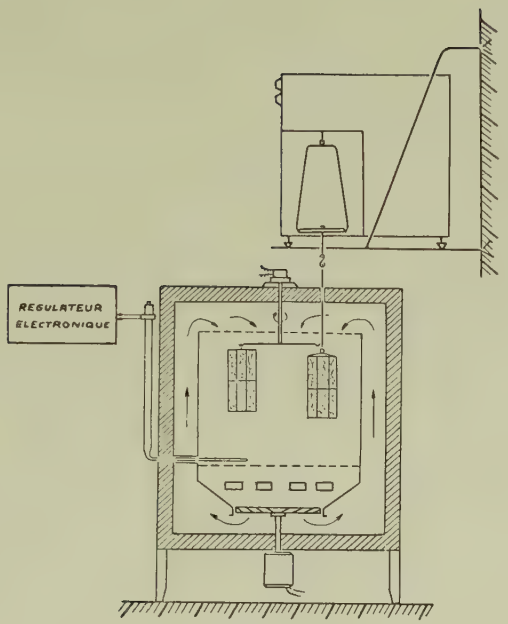


Fig. 11

déterminations et qui a fait l'objet d'une mise au point particulière en nos laboratoires. Nous avons schématisé l'ensemble de cet appareillage sur la fig. 11. L'étuve proprement dite est constituée par une chambre métallique placée à l'intérieur d'une enceinte calorifugée et divisée en deux compartiments séparés par une grille. Dans la partie supérieure se trouvent les échantillons à sécher, disposés sur un tourniquet. Dans la partie inférieure sont fixées les résistances chauffantes : leur action est commandée par un thermomètre à contact, au moyen d'un relais électronique du type représenté sur la fig. 9. Un courant d'air chaud, dont on peut contrôler la température et accessoirement la vitesse, circule de haut en bas à travers les deux compartiments. Il est ensuite refoulé par le ventilateur inférieur entre les parois de la chambre métallique et celles de l'enceinte extérieure. Un bypass permet de régler la quantité d'air recyclée dans le circuit de ventilation. Ce dispositif permet de supprimer pratiquement les gradients de température à l'intérieur de l'appareil et les petites fluctuations qu'on peut y déceler n'excèdent pas $\pm$ 0,5° C.

Toutefois, certaines fibres, comme le polyamide 11, subissent à 105° C, température à laquelle on effectue le séchage, un début de dégradation en présence d'air. En effet, comme le montre la fig. 12, seule une dessiccation effectuée dans un courant de gaz inerte conduit à un poids constant. Nous avons donc opéré en présence d'azote pur, dont les caractéristiques étaient les suivantes :

Teneur en oxygène : 0,002 % en poids
Teneur en eau : 0,01 mg par litre.

Le dispositif utilisé se compose d'un très grand pèse-filtre où l'on place le panier contenant l'échantillon. Un courant d'azote de 12 à 15 litres par heure, contrôlé à l'aide d'un débitmètre, arrive par le bas et s'échappe par le haut à travers une canalisation latérale. Avant d'élever la température, on purge l'appareil contenant la fibre, pendant 15 à 20 mn (Fig. 13).

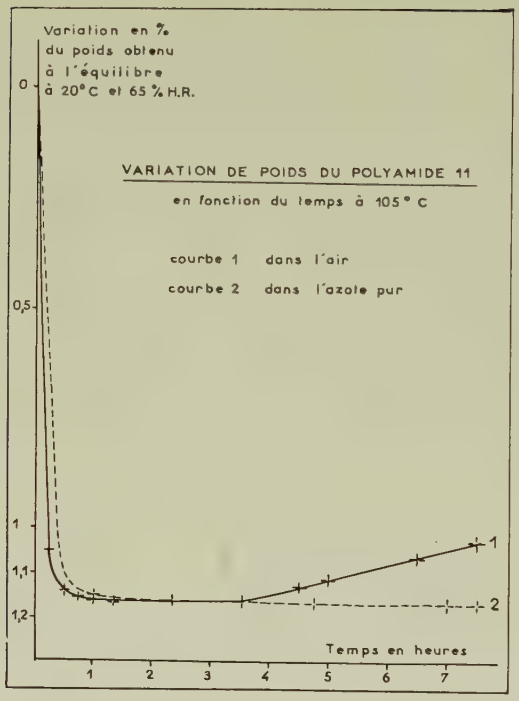

Variation en %
du poids obtenu
à l'équilibre
à 20°C et 65 % H.R.
0
VARIATION DE POIDS DU POLYAMIDE 11
en fonction du temps à 105° C
courbe 1 dans l'air
courbe 2 dans l'azote pur
0,5
1
1,1
1,2
1
2
Temps en heures
1
2
3
4
5
6
7

Fig. 12

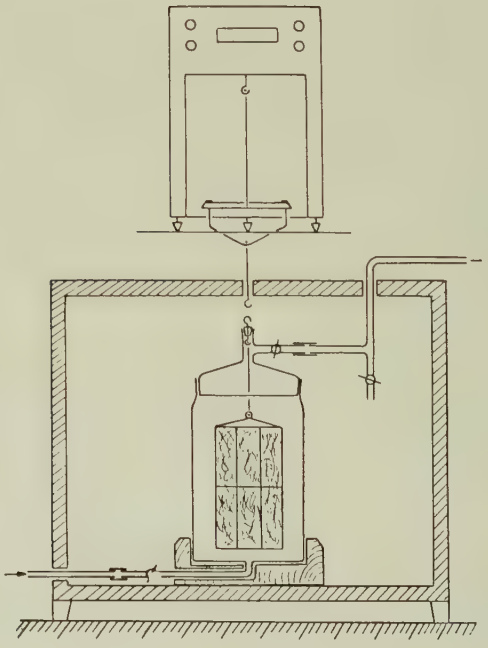


Fig. 13

Comme nous le verrons au chapitre suivant, les polymères fibreux traités dans des conditions correspondant à un séchage en étuve, c'est-à-dire maintenus plusieurs heures à 105° C dans un gaz sec, peuvent se comporter de deux façons différentes : certains ne subissent que des modifications réversibles, d'autres accusent une transformation structurale permanente. Lorsqu'il est nécessaire de conserver à l'échantillon, après dessiccation, son état de structure initial en vue d'expériences subséquentes, il devient nécessaire d'effectuer la détermination de la masse anhydre sous vide et à la température ordinaire. Dans ce cas, nous avons adopté le mode opératoire suivant : les fibres sont introduites dans des ampoules de verre que l'on scelle à une rampe en communication avec un dispositif de pompage comprenant une pompe à palettes suivie d'une pompe à diffusion d'huile. L'eau sorbée est captée dans un piège et les fibres sont maintenues pendant 48 h sous un vide de 10^{-4} Torr. On introduit ensuite dans les ampoules de l'air sec, jusqu'à rétablissement de la pression atmosphérique. Elles sont alors détachées de la rampe à vide et on scelle les tubulures de liaison, en y ménageant une partie capillaire qui sera rompue au moment des pesées pour équilibrer les pressions interne et externe. A condition d'opérer à température constante et identique à celle à laquelle se sont déroulées ces manipulations, on n'observe aucune variation du poids anhydre due à une éventuelle diffusion de l'air par le capillaire, pendant le temps nécessaire à sa détermination.

III.1.3 — **Sensibilité et précision de la méthode.**

La sensibilité de la méthode dépend de l'importance des erreurs fortuites qui peuvent s'accumuler au cours des manipulations. La reprise r d'une fibre étant donnée par la formule

$$r = \frac{m_o - m_s}{m_s} . 100$$

avec

m_o = masse humide de la fibre à l'équilibre,
m_s = masse anhydre correspondante,

la limite supérieure de l'erreur relative sera :

$$\frac{\Delta r}{r} = \Delta m_s \left(\frac{1}{m_o - m_s} + \frac{1}{m_s} \right) + \Delta m_o \left(\frac{1}{m_o - m_s} \right)$$

Avec le type de balance que nous avons utilisé, il faut admettre une erreur possible de ± 0,1 mg sur la détermination de la masse humide de la matière, de ± 0,2 mg sur celle de la masse anhydre et de ± 0,1 mg sur celle du panier métallique.

Comme nous utilisons 20 g de fibre pour chaque essai, on aura :

$$\frac{\Delta r}{r} \leqslant 0{,}3 . 10^{-3}$$

III.1.4 — **Critères d'équilibre.**

L'étude cinétique de l'absorption et de la désorption montre que la vitesse de reprise, d'abord très rapide, devient de plus en plus lente à mesure que l'on s'approche de l'équilibre. Nous avons pu constater, en effet, que certaines fibres, les viscoses et les acétates de cellulose en particulier, maintenues sous pression de vapeur constante, continuent à désorber de l'eau pendant plus d'une année. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible d'atteindre l'équilibre final pour chacune des déterminations de reprise nécessaires à l'établissement d'une isotherme. Exception faite pour l'étude particulière concernant l'hystérésis, nous avons, par conséquent, admis l'équilibre comme pratiquement atteint lorsque

la variation Δm_o entre deux déterminations consécutives du poids humide, séparées par un intervalle de temps de 24 h, devenait inférieure ou égale à 0,01 %. Ce critère d'équilibre oblige aux humidités relatives élevées à laisser séjourner certaines fibres, comme les viscoses, pendant 14 jours dans l'atmosphère considérée. Ce laps de temps représente cependant un maximum, car les vitesses d'absorption et de désorption augmentent lorsque l'on opère à pressions relatives plus faibles. Elles sont également plus rapides dans le cas des fibres synthétiques. C'est ainsi qu'au bout de 4 à 5 jours pour le polyamide 11, la différence Δm_o entre deux pesées effectuées à 24 heures d'intervalle, donne les valeurs suivantes :

0,002 % à 12 % HR,
0,005 % à 65 % HR,
0,01 % à 93,2 % HR.

De même, lors des déterminations des masses anhydres en étuve à 105° C, nous avons admis l'équilibre comme atteint lorsque la variation Δm_o entre deux déterminations consécutives espacées de 1 h, accusait une différence inférieure ou égale à 0,0025 %, soit 0,5 mg pour 20 g, masse habituellement choisie pour la majeure partie des essais.

Nous avons également veillé à ce que l'atmosphère de la salle dans laquelle est placé le dispositif utilisé pour les séchages de fibres possède, à 20° C, une humidité relative à peu près constante, comprise entre 45 et 50 %. Ainsi, à l'intérieur de l'étuve maintenue à 105° C, la pression relative de vapeur d'eau correspondante est toujours identique.

Il faut signaler enfin que nous avons prévu, sur ce prototype, une admission d'air conditionné qui permet, le cas échéant, d'obtenir à l'intérieur de l'enceinte des conditions climatiques plus rigoureuses.

III.2 — Techniques utilisées pour les mesures de chaleur de mouillage.

Les mesures calorimétriques des effets enthalpiques accompagnant les réactions de sorption de vapeur d'eau par les fibres ont été effectuées au moyen d'un microcalorimètre différentiel Calvet. Au cours d'essais préliminaires, nous avons pu constater ses avantages indiscutables sur les dispositifs adiabatiques classiques. Nous avons, en effet, réalisé au laboratoire un appareil de ce type, constitué essentiellement d'un vase Dewar calorifugé et équipé d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre (à thermistances) sensible à 0,005° C. Les éléments semi-conducteurs disposés dans l'enceinte calorimétrique constituent deux des branches d'un pont de Wheatstone. La valeur en eau de l'appareil est déterminée par effet Joule. La tension de déséquilibre provoquée par une variation de température à l'intérieur de l'enceinte, est étalonnée à l'aide d'un thermomètre Beckmann. Ce dispositif a présenté tous les inconvénients signalés au § I.2.1, propres aux appareils adiabatiques.

Par contre, le microcalorimètre à conduction Calvet nous a permis de mesurer de très petites quantités de chaleur d'immersion, d'une façon précise et reproductible. De plus, étant donné sa constante de temps assez faible, il nous a été également possible, dans certains cas, de suivre la vitesse des réactions d'hydratation en enregistrant, en fonction du temps, les effets thermiques correspondants.

Nous avons donné au § I.2.2, quelques indications sur le principe de cet appareil dont l'étude complète a fait l'objet de la part de son auteur de plusieurs ouvrages [36, 65]. C'est donc sur les conditions de son utilisation, dont dépend la précision des mesures dans le domaine particulier qui nous intéresse, qu'il convient surtout d'insister.

III.2.1 — **Conditions générales d'utilisation.**

Le microcalorimètre que nous avons utilisé se compose d'une enceinte calorimétrique à quatre cellules (Fig. 14), d'un régulateur électronique de température à action proportionnelle, de deux galvanomètres

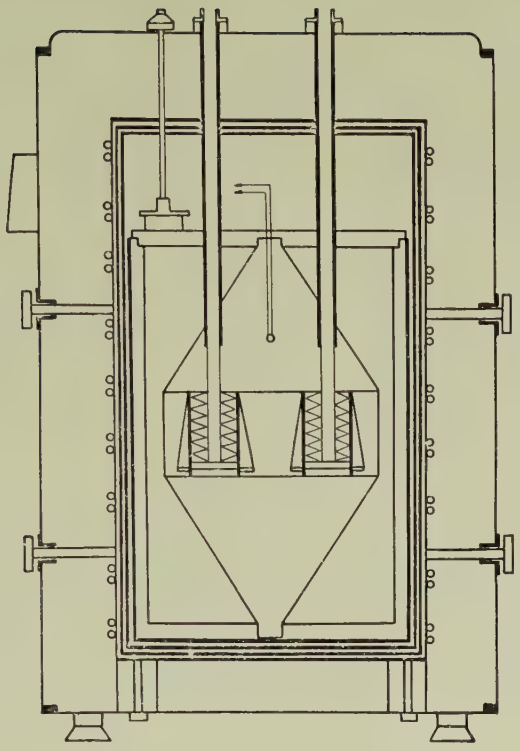


Fig. 14

et de deux enregistreurs. Il est donc possible de travailler sur deux groupes de chambres de réaction (une « laboratoire » et une « témoin »). Les cellules de mesure en acier inoxydable de 17 mm de diamètre et 80 mm de hauteur ont une épaisseur de parois de 0,45 mm. Elles sont obturables par des bouchons en téflon et peuvent être descendues dans les puits prévus à travers l'épaisseur du calorifuge pour être mises en contact avec les piles thermoélectriques. La pile de chaque cellule « laboratoire » est montée en opposition à celle de la cellule « témoin » correspondante. Par conséquent, lorsque l'équilibre thermique du bloc calorimétrique est établi, la somme des tensions électriques en opposition recueillies à la boîte à bornes extérieure, prévue sur le côté de l'appareil, est nulle. Au cours d'une réaction engagée dans l'une ou l'autre des cellules « laboratoire », l'écoulement du flux thermique à travers les parois provoque une variation de cette tension différentielle. Cette dernière est acheminée à travers un circuit électriquement et thermiquement protégé jusqu'à un galvanomètre SEFRAM, type GMC, dont la sensibilité à 1 m est de 2,8 10^{-9} A/mm et dont la résistance interne est égale à 40 ohms. L'enregistrement des déviations se fait au moyen de suiveurs de spot SEFRAM, type PHD 8, sur papier à perforation électrique. Les galvanomètres de cette classe sont très sensibles aux vibrations et aux variations brusques de pression. Ils sont par conséquent placés sur des socles antivibratoires disposés dans une caisse à sable de 700 kg et protégés par des capots étanches en plexiglas. Pour obtenir des valeurs reproductibles, il est évident que les positions relatives des lampes d'éclairage et des enregistreurs par rapport aux galvanomètres ne doivent pas être modifiées. Ces appareils doivent être fixés d'une façon rigide, et le chemin optique ainsi réalisé doit se trouver dans un plan horizontal pour toutes les positions du spot.

L'ensemble de l'appareillage doit être placé dans une chambre à température constante à ± 0,1° C et inférieure de 4 à 5° C à celle à laquelle on effectue les mesures, lorsque l'on travaille à des températures voisines de celle de l'ambiance. Dans ce cas également, l'humidité relative de l'atmosphère ne doit pas être supérieure à 40-50 %. Les dispositifs électroniques qui assurent la régulation thermique de cette pièce sont identiques à ceux qui équipent celle où sont déterminées les isothermes de sorption.

Dans ces conditions, on peut considérer la sensibilité maximale de l'appareil ($1{,}2\ 10^{-8}$ cal. mm^{-1}) comme une valeur certaine et détecter ainsi des variations correspondant à une millicalorie développée en une heure. Des commutateurs sont prévus sur la partie supérieure du calorimètre pour réduire cette sensibilité, mais, lorsque les effets thermiques correspondant à une réaction rapide telle que l'absorption de l'eau par une fibre sont supérieurs à 0,2 ou 0,3 calories, il est nécessaire de prévoir un amortissement supplémentaire des circuits galvanométriques.

III.2.2 — **Etalonnage du calorimètre.**

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé par effet Joule, en utilisant une résistance en fil de manganine de 0,05 mm de diamètre, gainée sous soie et bobinée sur un support spécial qui permet de l'introduire facilement dans chaque cellule « laboratoire ». Le contact thermique est assuré par un bain d'huile de paraffine. Nous avons schématisé ce dispositif sur la fig. 15.

La valeur R de la résistance est déterminée à 1 °/₀₀₀ près au moyen d'un pont Wheatstone de précision. Il est commode de la choisir entre 900 et 1 000 ohms. On fait passer dans la cellule d'étalonnage pendant un temps t, mesuré au 1/10 de seconde, un courant I constant, dont

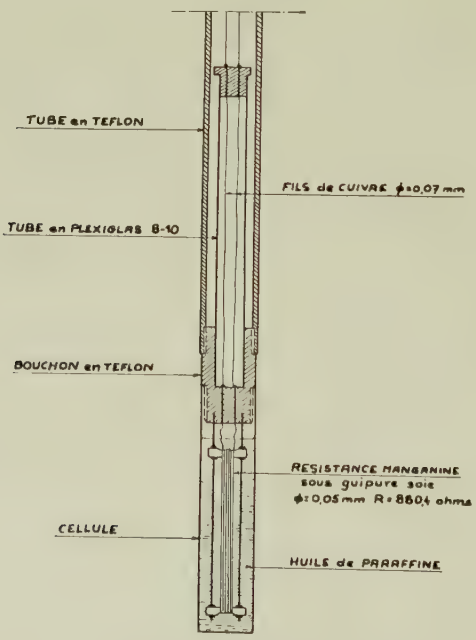


Fig. 15

la valeur est contrôlée sur un milliampèremètre étalon. La quantité de chaleur Q fournie, exprimée en calories, est donnée par :

$$Q = 0{,}24\ RI^2t \qquad \text{(III.1)}$$

D'autre part, l'équation fondamentale qui représente l'effet thermique Q' produit dans une cellule de mesure, à un instant donné t et en l'absence de compensation par effet Peltier, est de la forme :

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{p\,\Delta}{g} + \frac{\mu}{g}\frac{d\,\Delta}{dt} \qquad \text{(III.2)}$$

Δ est la déviation du galvanomètre,
p une constante dépendant du calorimètre,
g une constante fonction de sa sensibilité,
μ la capacité « apparente » du contenu de la cellule,
t le temps en secondes.

En régime constant, c'est-à-dire quand le courant I produit une déviation constante Δ, $d\Delta = 0$, et l'équation (2) se réduit à :

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{p\,\Delta}{g} \qquad \text{(III.3)}$$

Le rapport p/g représente donc la quantité de chaleur qu'il faut produire dans la cellule pour maintenir une déviation constante de 1 mm sur l'enregistreur et définit ainsi la sensibilité du calorimètre. La courbe enregistrée correspondant à l'écoulement du flux thermique produit par le passage du courant constant I dans un intervalle de temps donné t, a l'allure suivante :

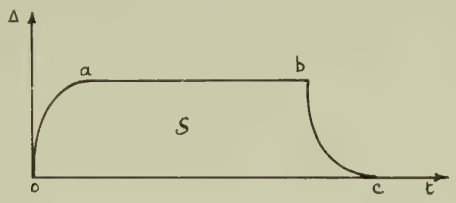


Fig. 16

Mesure du rapport $\frac{p}{g}$

En intégrant la relation (2) par rapport au temps t, on a :

$$Q' = \frac{p}{g}\int_0^t \Delta\,dt + \frac{\mu}{g}\int_0^t \frac{d\,\Delta}{dt}\,dt$$

Mais, comme $\Delta_t = \Delta_0 = 0$, l'intégration se réduit dans le cas présent à une mesure d'aire S (oabc), d'où

$$Q' = \frac{p}{g} \cdot S$$

la surface S étant exprimée en mm^2 et la vitesse d'enregistrement en $mm.sec^{-1}$.

La différence entre les calories engagées Q et celles récupérées Q', s'est révélée être de l'ordre de 0,25 à 1 %, suivant les sensibilités sur lesquelles on a opéré.

Plusieurs techniques ont été comparées pour effectuer l'intégration de la surface S. La méthode par pesée de l'aire délimitée par la courbe enregistrée, après découpage du papier-diagramme, a été rejetée, car la densité de ce dernier varie avec l'état hygrométrique de l'atmosphère

et son épaisseur n'a pas une régularité suffisante. L'emploi du planimètre est à déconseiller pour les petites surfaces, car il peut provoquer des erreurs par glissement du galet intégrateur. L'addition des valeurs instantanées de Δ, transformées en signaux électriques proportionnels, donne encore des erreurs de l'ordre de 3 %. La technique d'intégration la plus précise est, en définitive, le comptage élémentaire des carreaux du diagramme. La longueur de l'opération est largemnt compensée par sa précision, qui est de 5 °/₀₀.

III.2.3 — **Mise au point des dispositifs spéciaux nécessaires à la mesure des chaleurs de mouillage.**

Le microcalorimètre CALVET est livré avec des cellules métalliques standard dont les cotes extérieures et intérieures sont immuables. Il est laissé au chercheur le soin de réaliser les divers éléments nécessaires pour protéger les produits à étudier des réactifs avec lesquels il faudra les mettre en contact, au moment voulu. Ces micro-dispositifs devront être conçus de façon à éviter tout choc thermique parasite risquant de masquer l'effet principal. Ainsi, des fibres déshydratées ou conditionnées au préalable doivent y trouver place et rester à l'abri du liquide ou du gaz qu'elles devront absorber, jusqu'à ce que les cellules « témoin » et « laboratoire » ainsi que leurs accessoires, aient atteint leur équilibre de température.

La mesure directe des effets thermiques qui accompagnent l'absorption peut se faire en mettant en présence le matériau sorbant en contact avec la vapeur d'eau. Mais si l'essai est réalisé dans une seule cellule, on enregistre en même temps la somme de trois effets : évaporation de l'eau à la surface de la masse liquide nécessaire à produire la vapeur, condensation à la surface de la fibre et chaleur d'absorption. En principe, les deux premiers effets devraient s'annuler, mais l'hétérogénéité des organes de la cellule et la différence de conductibilité des différents milieux, liquide et gazeux, provoquent un déphasage temporel des écoulement thermiques correspondants. On enregistre donc une variation d'abord endothermique, puis exothermique, qu'il sera donc difficile d'analyser par la suite. On peut également opérer en employant deux cellules « laboratoire » reliées entre elles et dont le circuit de liaison peut être ouvert ou fermé par un robinet. L'une contient l'eau liquide, l'autre les fibres. Un tel dispositif permet théoriquement de réaliser en une seule opération un essai complet de thermogravimétrie de l'absorption [66, 67].

Mais un microcalorimètre CALVET de conception classique se prête mal à de telles expériences, qui nécessitent une disposition particulière de l'emplacement des thermopiles dans le bloc calorimétrique.

D'autre part, l'étude des effets thermiques qui accompagnent la désorption de vapeur d'eau par les fibres semble beaucoup plus difficile à réaliser en utilisant cette technique. C'est pourquoi nous avons préféré procéder par mesure indirecte, c'est-à-dire par immersion des matériaux textiles dans l'eau liquide. Dans ce cas, si on désigne par Q_h la quantité de chaleur obtenue dans ces conditions pour une fibre anhydre et par Q_r celle mesurée pour le même échantillon à taux d'hydratation donné, la différence $Q_h - Q_r$ représente l'effet thermique produit par l'absorption de vapeur d'eau par la fibre entre les deux états correspondants.

Nous avons opéré, en pratique, de la façon suivante : l'échantillon à étudier, pesant environ 30 à 35 mg, est d'abord introduit dans une cloche métallique perforée en le comprimant légèrement. Cette dernière, solidaire d'un contrepoids (Fig. 17), peut être immergée dans une masse de mercure occupant le fond de la cellule. Dans cette position, les fibres desséchées ou conditionnées au préalable demeurent parfaitement à l'abri de l'humidité de l'air ou de l'eau que l'on introduira par la suite. Cependant, leur conditionnement nécessite également l'emploi de dispositifs particuliers, que nous avons dû mettre au point. La détermination

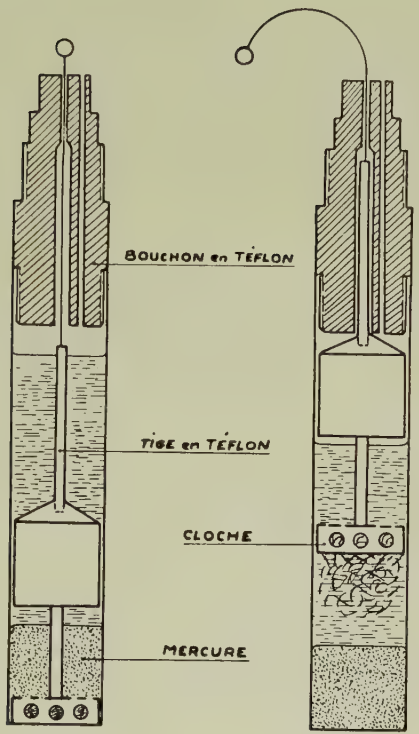


Fig. 17
Cellule de mesure

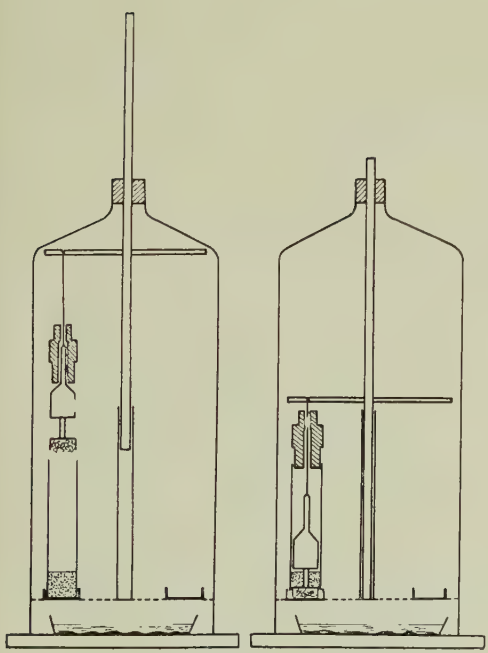


Fig. 18
Conditionnement des fibres avant calorimétrie

du poids sec s'effectue d'abord dans des cages étanches analogues à celles que nous avons utilisées en sorption, mais dont les dimensions plus petites sont en rapport avec le volume des échantillons. Après avoir laissé séjourner les fibres une dizaine de jours sur anhydride phosphorique, on détermine leur masse anhydre à 0,1 mg près.

Les opérations de relaxation — série de dessiccations et d'hydratations préalables — dont nous soulignerons la nécessité au Chapitre IV, sont ensuite poursuivies à 20 ± 0,1° C dans des enceintes en verre, dans lesquelles les conditions climatiques de l'atmosphère sont maintenues à une valeur déterminée au moyen d'anhydride phosphorique ou de solutions salines saturées (Fig. 18). Un support spécial maintient les cloches métalliques au-dessus des cellules et permet à l'opérateur de procéder, de l'extérieur de l'enceinte, à l'immersion des fibres dans le mercure chaque fois qu'il est nécessaire de modifier l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle elles se trouvent.

Lorsque les conditions d'équilibre requises sont obtenues et que les fibres ont par conséquent absorbé, à une pression de vapeur donnée, la quantité d'eau que l'on peut déduire des isothermes de sorption correspondantes, elles sont alors définitivement immergées dans le mercure. On remarquera sur la fig. 17 que le bouchon en téflon obturant la cellule « laboratoire » possède un canal latéral qui permet d'injecter, à l'aide d'une burette équipée d'une seringue, l'eau nécessaire à la réaction. La cellule « laboratoire » ainsi préparée et la cellule « témoin » contenant les mêmes accessoires et le même nombre de cm^3 de liquide, mais non les fibres, sont alors placées dans le calorimètre. Lorsque l'équilibre est atteint, on soulève la cloche au moyen d'un fil de Nylon solidaire du contrepoids et les fibres se trouvent en contact avec l'eau. L'emploi d'un joint de mercure réduit au minimum les frottements mécaniques au moment où l'on déclenche la réaction : l'effet thermique parasite provoqué, extrêmement faible, est de l'ordre de 2.10^{-3} cal. L'allure de la courbe enregistrée représentant la quantité de chaleur mise en jeu, est illustrée par la fig. 19.

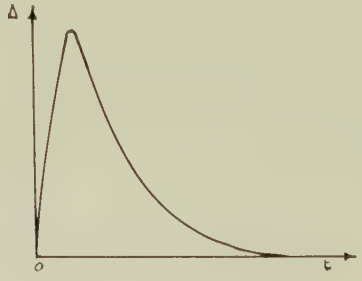


Fig. 19

Pour que la cinétique de réaction soit reproductible, il est nécessaire que les fibres puissent s'échapper rapidement de leur logement sous l'effet du gonflement et n'être ensuite soumises à aucune contrainte mécanique. Nous nous sommes donc assurés au préalable, au cours d'un nombre d'essais préliminaires suffisants effectués dans une cellule de verre expérimentale, qu'elles avaient la possibilité de se libérer convenablement. Ces tests préliminaires nous ont servi à déterminer les dimensions optimales à donner aux cloches métalliques pour obtenir ce résultat d'une façon certaine.

Il restait à vérifier si l'étalonnage du calorimètre effectué en régime permanent, était également valable pour un effet thermique balistique, du type de celui qui accompagne l'immersion d'une fibre dans l'eau (Fig. 18). Pour cela, on peut opérer de la façon suivante : on calcule d'abord par intégration de la courbe enregistrée au cours d'un tel

essai, la chaleur dégagée Q_r par l'immersion dans l'eau d'un échantillon déterminé. Puis, à l'aide du dispositif d'étalonnage déjà décrit, on reproduit un effet thermique équivalent Q_e, tel que : $Q_e = Q_r$. Il faut évidemment choisir, pour l'intensité du courant I et la durée de passage t, des valeurs telles que les maximas des courbes obtenus dans les deux essais soient situés sur une même abscisse des temps. On peut ainsi vérifier par intégration, à partir de cette seconde expérience, que Q_r ne diffère de Q_e que d'environ 1 %, cet écart étant de l'ordre des erreurs accumulées sur les déterminations de I et de t.

IV — INFLUENCE DES TRAITEMENTS PREALABLES SUBIS PAR LES FIBRES SUR LEUR REPRISE A L'EQUILIBRE AINSI QUE SUR LES EFFETS THERMIQUES QUI ACCOMPAGNENT LA SORPTION

La reprise d'une fibre textile ne peut être considérée comme une donnée physico-chimique bien définie que s'il s'agit d'un matériau à l'état pur, doué d'une stabilité suffisante. Avant de déterminer une isotherme de sorption, il est donc nécessaire de la débarrasser d'abord des impuretés qu'elle peut contenir. Ces dernières, introduites pour la plupart en cours de fabrication, sont constituées par des ensimages à caractère lubrifiant ou anti-électrostatique et, dans le cas de filage humide, par des traces de sels minéraux provenant du bain de filage. Mais les traitements thermiques que l'on fait subir aux fibres textiles pour leur conférer des caractéristiques dimensionnelles ou structurales déterminées, provoquent également, dans certaines régions du polymère, des tensions internes métastables. Ces tensions, causées par des interactions de faible intensité, disparaissent sous l'action de rupteurs de liaison modérés, tels que la vapeur d'eau. Il est normal que, dans ce cas particulier, l'action plastifiante se présente comme une fonction croissante de la pression relative et qu'elle soit maximale en vapeur saturante. L'obtention d'une configuration stable des chaînes macromoléculaires constituant la fraction accessible du polymère nécessite donc l'intervention d'un traitement de relaxation.

Ces opérations préliminaires ont une influence importante sur la reprise définitive des fibres à l'équilibre et l'on conçoit aisément qu'elles puissent aussi avoir une incidence notable sur les effets thermiques qui accompagnent la sorption.

Nous nous proposons donc, dans ce chapitre, d'étudier les traitements préalables à faire subir aux fibres textiles pour obtenir des isothermes de sorption parfaitement reproductibles.

IV.1 — Purification des échantillons.

Les fibres portées sur le tableau I (Chapitre II) ont été débarrassées de leurs impuretés par deux extractions successives, à l'alcool, puis à l'éther, pendant 6 h. Ces traitements ont été effectués en appareil soxhlet, dans l'ordre ci-dessus. L'extracteur classique a été légèrement modifié pour que la température du bain de solvant n'excède pas celle de la salle. Puis les échantillons ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée, à 20° C, pendant 24 h. Ils ont été séchés après chaque opération, dans l'atmosphère ambiante du laboratoire. Le choix des solvants utilisés a une importance capitale. En effet, certains d'entre eux risquent de modifier partiellement la structure des régions accessibles des polymères fibreux. D'autre part, ils doivent permettre l'élimination complète de produits d'ensimage de classes diverses — anioniques, cationiques ou

non ionogènes — car on ne connaît pas, la plupart du temps, la nature des dérivés employés par le producteur de fibres.

Au cours de recherches menées parallèlement à ce travail fondamental, nous avons étudié systématiquement l'influence de la présence de ces produits déposés sur fibres, sur la reprise du polymère fibreux lui-même, en fonction de l'humidité relative [13]. Nous avons pu mettre en évidence, par exemple, que les isothermes obtenues pour des fils de polyamide 11, prélevés à deux stades différents de leur fabrication (avant et après post-étirage), étaient sensiblement modifiées par l'application de tels composés. On peut se rendre compte en effet, sur les fig. 20 et 21, qu'aux basses humidités, le taux de reprise de ces fils est nettement réduit, tandis qu'aux pressions relatives élevées, la capacité de sorption propre à ces produits vient s'ajouter à celle du polyamide 11 lui-même. Le tableau III donne la classe, la composition chimique et la concentration des ensimages dont nous avons effectué l'application au laboratoire sur les fils purifiés selon le procédé précédemment décrit.

Il faut enfin noter que l'ordre dans lequel les solvants sont utilisés influe sur la reprise finale des fibres. Il est en effet reconnu que l'on peut préparer par la méthode des déplacements de solvants successifs, due à STAUDINGER, des polymères fibreux présentant une structure interne plus ou moins compacte. On obtient ainsi des produits à porosité variable qui présentent une accessibilité à la vapeur d'eau fonction de leur surface interne d'absorption [68].

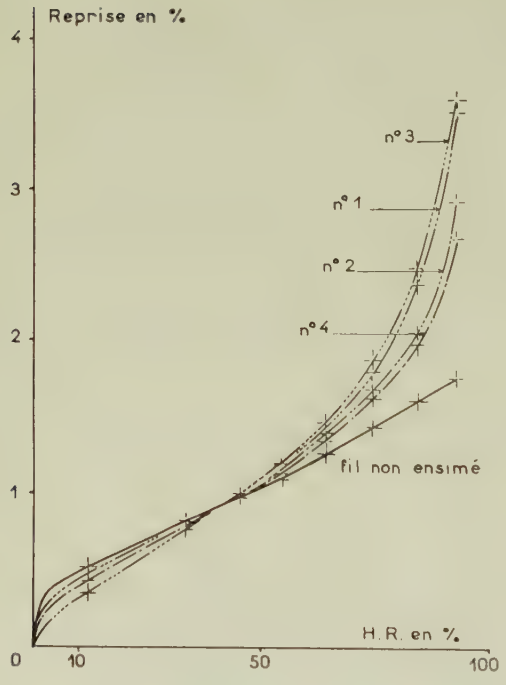


Fig. 20

Influence de la présence de produits d'ensimage sur la reprise de fibres de polyamide 11 (avant étirage)

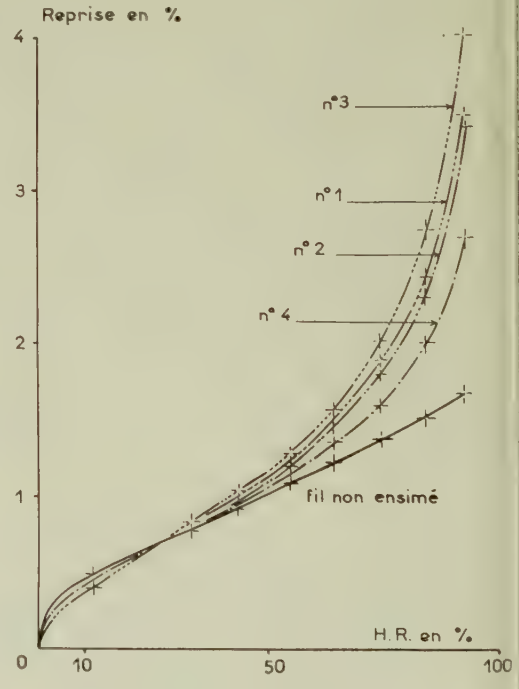


Fig. 21

Influence de la présence de produits d'ensimage sur la reprise de fibres de polyamide 11 (après étirage)

TABLEAU III

Caractéristiques des ensimages appliqués sur fils de polyamide 11

Agent antistatique N°	Classe	Composition chimique	% de produit déposé	
			290 deniers/ 100 brins	710 deniers/ 100 brins
1	Anionique	Phosphate d'alcoyle	3,12	3,01
2	Cationique	Sel d'ammonium quaternaire	1,70	1,21
3	Non-ionique	Monolaurate de sorbitol polyxyéthylèné	3,42	2,65
4	Non-ionique	Stéarate de sorbitol	2,65	2,46

IV.2 — Nécessité des traitements de relaxation.

IV.2.1 — **Conditions indispensables pour obtenir des cycles de sorption reproductibles.**

Lorsque l'on cherche à reproduire des isothermes d'absorption et de désorption obtenues à 20° C pour une fibre simplement traitée dans les conditions précédentes, on constate que les deux cycles décrits au cours de deux expériences consécutives identiques ne coïncident pas. En d'autres termes, on observe d'un cycle à l'autre, à des pressions relatives correspondantes, un glissement des valeurs de reprise déterminées à l'équilibre dans les conditions antérieurement fixées. Cependant, en répétant une troisième fois l'expérience, les mesures de sorption deviennent reproductibles et l'isotherme tracée se révèle absolument identique à la précédente. Le premier cycle de sorption constitue donc un véritable traitement de relaxation, indispensable pour assurer au polymère un état d'organisation stable dans les conditions opératoires envisagées. La pratique nous a toutefois enseigné qu'un résultat identique peut être obtenu en laissant séjourner les fibres pendant quelques jours, successivement sur anhydride phosphorique et en atmosphère de vapeur saturante.

Un autre fait important, signalé déjà par Hermans [15] pour la cellulose régénérée, mérite également une mention particulière. La reprise des fibres mesurée à l'équilibre, sous une pression relative donnée et suivant le critère expérimental le plus sévère, semble être fonction de l'état d'hydratation antérieur dans lequel elles se trouvaient précédemment. Nous avons voulu vérifier nous-mêmes si cette remarque faite par Hermans au sujet de filaments modèles de viscose, s'appliquait d'une façon plus générale à d'autres fibres. Les quatre échantillons suivants ont été retenus pour cette étude :

Laine Mérinos Australie
Coton Good Middling U.S.A. 1 1/36 inches
Viscose mate C.T.A. 2,5 deniers, 60 mm
Acétate de cellulose Rhodiacéta, 3 deniers, 60 mm.

Après purification et relaxation préalables de ces fibres, nous avons déterminé leurs isothermes de désorption et d'absorption entre 100 et 0 % d'humidité relative. Puis nous avons décrit un cycle réduit entre 33,6 et 85 % d'humidité relative, en partant d'un état d'équilibre à 33,6 % HR sur l'isotherme de désorption précédente. Dans chaque cas, ce dernier s'inscrit à l'intérieur de l'isotherme tracée en premier lieu

et correspondant aux valeurs extrêmes de l'humidité relative, soit 0 et 100 % HR. Sur les tableaux IV à VII sont portées les différentes valeurs de reprise en désorption et en absorption obtenues au cours de ces cycles successifs. Les flèches indiquées y matérialisent le sens de variation de la pression partielle de la vapeur d'eau au cours des différentes opérations.

En comparant les valeurs de la reprise à une humidité relative donnée (65 %), en absorption comme en désorption, sur le cycle intégral et le cycle réduit, on peut vérifier que la capacité totale de sorption à l'équilibre des quatre échantillons est étroitement liée à la quantité d'eau contenue antérieurement dans la fibre.

COMPARAISON DES REPRISES SUR DES CYCLES DE DÉSORPTION ET D'ABSORPTION SUCCESSIFS (INTÉGRAL ET RÉDUIT)

TABLEAU IV

Laine Mérinos

	Humidités relatives en %					
	P_4O_{10}	12	33,6	65	85	100
Désorption	1,27 ←	5,90 ←	10,42 ←	16,66 ←	22,08 ←	32,74
Absorption	→	4,68 →	8,82 →	14,87 →	20,72 →	33,60
Désorption			10,39 ←			
Absorption			→	15,39 →	20,91	
Désorption			10,42 ←	16,58 ←		
Absorption			→	15,39		

TABLEAU V

Coton Good Middling

	Humidités relatives en %					
	P_4O_{10}	12	33,6	65	85	100
Désorption	0,72 ←	3,06 ←	5,41 ←	9,28 ←	13,60 ←	22,07
Absorption	→	2,58 →	4,69 →	7,93 →	11,71 →	22,42
Désorption			5,43 ←			
Absorption			→	8,32 →	11,98	
Désorption			5,35 ←	8,88 ←		
Absorption			→	8,22		

TABLEAU VI

Viscose mate C.I.T.A.S.

	Humidités relatives en %					
	P_4O_{10}	12	33,6	65	85	100
Désorption	1,29 ←	5,87 ←	10,09 ←	16,63 ←	24,02 ←	39,99
Absorption	→	4,74 →	8,56 →	14,52 →	21,49 →	42,81
Désorption			10,09 ←			
Absorption			→	15,07 →	21,75	
Désorption			10,03 ←	16,38 ←		
Absorption			→	15,07		

TABLEAU VII

Acétate de cellulose RHODIACÉTA

	Humidités relatives en %					
	P_4O_{10}	12	33,6	65	85	100
Désorption	0,12 ←	1,38 ←	3,63 ←	8,52 ←	13,33 ←	16,91
Absorption	→	1,10 →	3,03 →	6,77 →	10,68 →	17,24
Désorption			3,60 ←			
Absorption			→	7,17 →	10,91	
Désorption			3,62 ←	8,04 ←		
Absorption			→	7,08		

IV.2.2 — **Influence des traitements thermiques sur la sorption des fibres.**

Au cours des traitements thermiques que l'on fait subir aux fibres, il se crée dans le polymère des liaisons inter ou intramoléculaires que décèle, dans certains cas, la spectrographie infra-rouge [69].

Il est bien connu en effet [70] que l'action combinée de la chaleur et de la vapeur d'eau favorise une réorganisation des chaînes macromoléculaires tendant à les amener à leur état le plus probable. Cette transformation correspondant à une diminution de l'orientation axiale et à un accroissement de l'ordre latéral, présente un caractère permanent.

L'action de la chaleur seule, au cours d'un séchage à 105° C par exemple, se présente différemment et varie selon la nature des fibres traitées. Dans le cas de fibres naturelles ou artificielles dont la rigidité

moléculaire est élevée, il ne se forme dans le polymère que des tensions internes que fait disparaître facilement un traitement relaxant. Par contre, les fibres synthétiques, de rigidité plus faible, subissent une transformation plus complexe. On observe, en effet, une évolution irréversible de leur structure vers un état doué d'une stabilité plus grande, mais cependant marqué par la présence de ces tensions internes à caractère métastable, vis-à-vis du rupteur.

Or, les mesures de sorption permettent de distinguer et même de localiser très simplement ces deux types de modifications. En voici quelques exmples :

a) Lorsque l'on sèche de la laine à des températures croissantes, pendant un temps déterminé (3 h) et que l'on compare les reprises des fibres ainsi traitées à celle de la laine initiale, dans les mêmes conditions de pression de vapeur et de température, on peut noter, comme le montre le tableau VIII, que la capacité de sorption diminue régulièrement quand la température augmente. Cette constatation peut d'ailleurs être généralisée pour toutes les fibres.

TABLEAU VIII

Variation de la reprise en absorption, à 65 % HR et 20° C, de laine Mérinos en fonction de la température de traitement

	Température de traitement						
	Non exposé	40° C	50° C	60° C	80° C	100° C	110° C
Reprise en %	14,91	14,74	14,60	14,46	14,43	14,33	14,27

TABLEAU IX

Reprises avant et après séchage dans l'air à 105° C, pour différentes fibres dont la capacité de sorption initiale peut être récupérée entièrement par un traitement de relaxation

Reprises en absorption à 65 % HR et 20° C	Laine Mérinos	Coton Good Middling	Viscose mate C.I.T.A.S.	Acétate de cellulose	Triacétate de cellulose
Avant séchage	14,87	7,93	14,52	6,77	4,44
Après séchage	14,25	7,49	14,03	5,87	3,53
Après séchage et traitement de relaxation	14,86	7,91	14,52	6,77	4,42

b) Lorsque l'on sèche à 105° C, pendant 24 h, des fibres aussi diverses que de la laine, du coton, de la viscose, de l'acétate ou du triacétate, on constate également qu'après cette opération, leur capacité de sorption diminue sensiblement par rapport à celle qu'elles possédaient avant traitement. Mais, comme le montrent les valeurs données dans le tableau IX, toutes ces fibres retrouvent, dans les mêmes conditions opératoires, une reprise identique à celle qu'elles accusaient intialement dès qu'on leur a fait subir un traitement de relaxation en vapeur saturante, suivant le processus indiqué plus haut. Le fait que ces fibres recouvrent la totalité de leur capacité de sorption indique bien que toutes les liaisons intramoléculaires formées au cours du séchage peuvent être rompues par la seule action de l'eau sorbée en atmosphère de vapeur saturante, à 20° C.

c) Les vinylals se comportent d'une façon identique vis-à-vis des tests de relaxation.

Dans le cas de ces fibres, nous avons effectué une étude un peu plus approfondie, en comparant l'influence de différents modes de séchage : sous vide et en étuve à 105° C en présence d'air ou d'azote. Au cours de ces opérations, nous avons considéré le poids anhydre comme atteint :

— *sous vide poussé :* lorsque le vide ayant été maintenu à 10^{-6} Torr pendant 8 h (vide dynamique), reste supérieur à 10^{-4} Torr après un arrêt de 12 h de l'installation de pompage,

— *en étuve à 105° C* dans l'air ou l'azote, lorsque la variation de poids des échantillons entre deux pesées consécutives espacées de 1 h n'excède pas 0,005 %.

TABLEAU X

Reprise avant et après séchage pour des fibres de vinylal. Influence du mode de séchage et du traitement de relaxation

Reprises en absorption à 65 % HR et 20° C	Conditions de séchage					
	Vide à 20° C	Air 105° C	Azote 105° C	Vide à 20° C	Air 105° C	Azote 105° C
	Vinylal FHJ Fibre 1,4 den.			Vinylal FHJ Fibre 1,5 den.		
Avant séchage	5,38	5,39	5,42	5,21	5,21	5,23
Après séchage	5,21	4,53	4,67	5,05	4,43	4,48
Après séchage et traitement de relaxation	5,38	5,32	5,38	5,22	5,14	5,18
	Vinylal FHP Fibre 1,5 den.			Vinylal FSJ 70 den./30 brins		
Avant séchage	4,99	4,96	5,01	5,10	5,15	5,19
Après séchage	4,79	3,89	3,96	4,91	4,17	4,28
Après séchage et traitement de relaxation	5,00	4,86	4,92	5,06	5,02	5,09

On remarquera sur le tableau X que la capacité de sorption est peu modifiée par le séchage sous vide, alors que le séchage en étuve à 105° C provoque une réduction très sensible de la reprise.

Dans le tableau XI, nous avons porté les diminutions de capacité de sorption pour les différentes méthodes de séchage.

TABLEAU XI

Diminution de la capacité de sorption en %, après séchage

Fibres	Conditions de séchage		
	Vide à 20° C	Air à 105° C	Azote à 105° C
Vinylal FHJ Fibre 1,4 den.	3,2	16,0	13,9
Vinylal FHJ Fibre 1,5 den.	3,1	15,0	14,4
Vinylal FHP Fibre 1,5 den.	4,0	21,6	21,0
Vinylal FSJ 70 den./30 brins	5,7	19,0	17,5

Comme dans le cas des fibres précédentes, les vinylals étudiés retrouvent tous leur capacité de sorption initiale après relaxation en atmosphère de vapeur saturante pendant 5 à 6 jours. La réduction de sorption observée à 65 % HR avant ce traitement est donc due uniquement à des *tensions internes qui ne peuvent se situer que dans la partie accessible des fibres.*

d) Il n'en est pas de même dans le cas de nombreux polymères synthétiques. On peut le mettre en évidence en déshydratant des fibres

TABLEAU XII

Reprise avant et après séchage pour des fibres de polyester et de polyacrylonitrile dont la capacité de sorption initiale ne peut être récupérée entièrement par un traitement de relaxation

Reprises en absorption à 65 % HR et 20° C	Conditions de séchage			
	Azote à 105° C	Vide à 20° C	Azote à 105° C	Vide à 20° C
	Polyester		Polyacrylonitrile	
Avant séchage	0,67	0,58	1,90	1,52
Après séchage	0,46	0,55	0,89	1,49
Après séchage et traitement de relaxation	0,48	0,56	1,00	1,51

de polyester ou de polyacrylonitrile parallèlement, en étuve sous azote à 105° C, et sous vide à 20° C. Comme le montre le tableau XII, seules les fibres séchées sous vide recouvrent leur capacité de sorption initiale. L'effet thermique peut donc se diviser en deux parties :

— un effet irréversible qui correspond à la formation de liaisons indestructibles par relaxation subséquente et que les méthodes physiques décèleront sous forme d'une organisation structurale complémentaire,

— un effet réversible partiel qui correspond à la fraction de la capacité de sorption récupérée.

IV.2.3 — Influence des traitements thermiques sur la valeur de chaleur de mouillage des fibres.

La formation, sous l'action de la chaleur, de liaisons inter ou intramoléculaires, dans les régions accessibles des fibres, bien mises en évidence par des mesures de sorption, peut également être décelée par des déterminations de chaleurs de mouillage. On ne rencontre pratiquement pas de travaux de recherches systématiques dans ce domaine et, trop souvent, des études de chaleur d'immersion de matériaux fibreux ont été poursuivies sans que leurs auteurs se soient préoccupés de l'importance des conditions dans lesquelles ils ont déshydraté leurs échantillons. C'est d'ailleurs à juste titre que Morisson et Dzieciuch [34] ont critiqué sur ce point les données calorimétriques obtenues par Argue et Maass [71] ainsi que par Wahba [72].

Sans vouloir rentrer dans le détail d'essais qui auraient risqué de nous éloigner du but principal de nos recherches, nous avons cependant tenu à étudier comment variaient les chaleurs totales d'immersion de différentes fibres, telles que la viscose, la Z 54 et la BX, en fonction du mode de dessiccation adopté. Le tableau XIII donne les résultats obtenus :

— sous vide de 10^{-3} Torr, à 20 et 50° C pendant 24 heures,

— sur anhydride phosphorique à 20° C pendant 5 jours,

— en étuve à 105° C pendant 9 heures.

Les valeurs sous vide à 50° C sont empruntées à Balceryk, Boivinet et Calvet [39], qui ont travaillé sur des échantillons prélevés dans le même lot.

TABLEAU XIII

Chaleurs totales de mouillage en cal.g^{-1} pour des fibres cellulosiques séchées dans différentes conditions

Fibres	Conditions de séchage des fibres			
	sous vide poussé à 20° C (24 h.)	sur P_4O_{10} à 20° C (5 j.)	sous vide poussé à 50° C Calvet [39]	en étuve à 105° C (9 h.)
Viscose	25,62	23,90	23,90	22,23
Z 54	22,01	20,94	20,18	20,10
BX	21,24	19,85	18,90	18,72

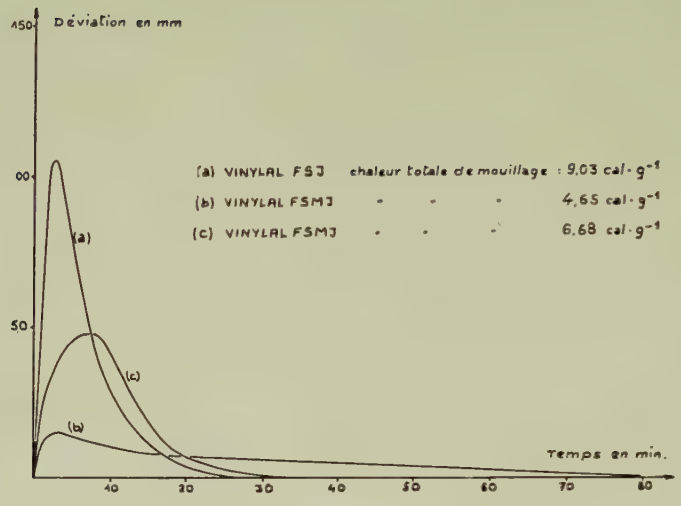


Fig. 22

Un exemple différent, qui met bien en évidence la formation par action thermique de tensions internes relaxables, nous a été donné par les fibres d'alcool polyvinylique. En effet, un vinylal FHJ ou FHP obtenu par filature humide, et donc ponté au formol, donne par immersion d'un échantillon préalablement séché pendant 24 h, sous un vide de 10^{-3} Torr, une courbe de thermogénèse du type (*a*) (Fig. 22). Par contre, un vinylal FSMJ issu du procédé semi-melt fournit, dans les mêmes conditions de mesure, un tracé du type (*b*). Cependant, après un séjour de 24 h dans l'eau distillée et une nouvelle dessiccation, cet échantillon donne une courbe du type (*c*), comparable à celle du type (*a*), ce qui démontre que les tensions produites au cours des traitements très particuliers à ce genre de filage se sont en grande partie relâchées.

V — EXPOSÉ DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons rassemblé dans ce chapitre les principaux résultats obtenus au cours de nos études de sorption et de calorimétrie. Etant donné le nombre et surtout la durée des déterminations, plus de six années de recherches ont été nécessaires pour réunir et analyser l'ensemble de ces données expérimentales. Leur exposé sera donc divisé en plusieurs parties, fonction des objectifs que nous nous sommes tour à tour fixés et que nous avons définis dans l'introduction de ce travail.

V.1 — Détermination des isothermes d'absorption et de désorption, a 20° C, des différentes fibres retenues pour cette étude.

Les processus de sorption de vapeur d'eau par les fibres textiles présentent un certain nombre de caractères communs, quelles que soient la nature et la structure des polymères mis en jeu. Les courbes qui traduisent la variation de reprise des échantillons étudiés ont une forme sigmoïdale. Cette allure particulière correspond généralement à un phénomène qui se développe en phases successives. D'autre part, dans les conditions opératoires définies au § III.1.4, les isothermes d'absorption et de désorption pour chaque fibre se sont révélées bien distinctes l'une de l'autre, définissant ainsi une hystérésis manifeste. Cependant,

TABLEAU XIV

Reprises en absorption et désorption à 20° C

Types de fibres		Humidités relatives en %									
		12	33,6	44	55	65	75	85	93,2	97,1	100
Coton	abs.	2,58	4,69	—	—	7,98	—	11,71	—	—	22,42
	dés.	3,06	5,41	—	—	9,28	—	13,60	—	—	22,42
α-cellulose I	abs.	2,16	4,12	5,03	5,96	7,21	8,87	11,17	15,44	20,20	23,66
	dés.	2,58	4,84	5,88	7,21	8,75	10,82	13,50	18,10	22,65	23,66
α-cellulose II gt	abs.	2,85	5,44	6,68	7,96	9,75	12,04	15,18	21,29	28,36	33,26
	dés.	3,61	6,68	8,19	9,93	12,00	14,78	18,48	25,09	31,58	33,26
α-cellulose II ft	abs.	3,00	5,63	6,87	8,17	9,96	12,27	15,41	21,46	28,36	33,10
	dés.	3,74	6,78	8,24	10,08	12,15	14,93	18,61	25,21	31,59	33,10
α-cellulose II st	abs.	3,10	5,79	7,05	8,43	10,28	12,69	16,05	22,58	30,48	36,13
	dés.	3,79	6,94	8,55	10,37	12,52	15,46	19,38	26,78	34,65	36,13
Fibre BX	abs.	3,95	7,21	8,55	10,22	12,11	14,58	17,99	24,00	—	36,06
	dés.	4,75	8,59	10,15	11,92	14,16	16,81	20,50	26,91	—	36,06
Fibre Z 54	abs.	4,29	7,77	9,17	10,99	13,04	15,66	19,23	25,54	—	37,38
	dés.	5,09	9,13	10,75	12,56	14,85	17,52	21,34	28,01	—	37,38
Viscose classique	abs.	4,80	8,72	10,31	12,38	14,77	17,74	21,91	29,92	—	48,77
	dés.	5,80	10,44	12,32	14,41	17,05	20,20	24,67	32,69	—	48,77

TABLEAU XV

Reprises en absorption et désorption à 20° C

Types de fibres		Humidités relatives en %									
		12	33,6	44	55	65	75	85	93,2	97,1	100
Acétate	abs.	1,27	3,20	4,12	5,31	6,78	8,57	10,92	14,35	—	22,57
	dés.	1,41	3,99	5,35	6,86	8,92	11,37	14,07	16,40	—	22,57
Triacétate	abs.	0,67	1,88	2,49	3,26	4,20	5,28	6,61	8,30	—	11,80
	dés.	0,76	2,28	3,12	4,07	5,34	6,72	8,06	9,28	—	11,80
Vinylal FHJ (1,4 den.)	abs.	1,02	2,53	3,27	4,065	5,125	6,405	7,89	10,105	12,495	15,92
	dés.	1,255	3,335	4,29	5,405	6,805	8,265	9,67	12,055	13,62	15,92
Vinylal FHJ (1,5 den.)	abs.	1,01	2,47	3,17	3,935	4,955	6,165	7,56	9,56	11,685	14,85
	dés.	1,24	3,23	4,16	5,215	6,56	8,00	9,355	11,525	12,86	14,85
Vinylal FHP	abs.	0,86	2,22	2,89	3,64	4,64	5,855	7,24	9,205	11,45	15,02
	dés.	1,08	3,00	3,87	5,085	6,60	8,44	10,065	12,07	13,08	15,02
Vinylal FSJ	abs.	1,01	2,45	3,13	3,915	4,93	6,21	7,57	9,495	11,225	14,07
	dés.	1,23	3,265	4,23	5,355	6,74	8,13	9,23	10,395	11,22	14,07
Vinylal FSMJ	abs.	1,11	2,705	3,37	4,07	4,91	5,935	7,225	9,10	11,025	14,025
	dés.	1,80	3,25	3,80	4,47	5,30	6,27	7,565	9,35	10,52	14,025

TABLEAU XVI

Reprises en absorption et désorption à 20° C

Types de fibres		Humidités relatives en %								
		12	33,6	44	55	65	75	85	93,2	100
Polyamide 6-6	abs.	1,12	2,51	3,13	3,93	4,81	5,89	7,17	8,61	13,20
	dés.	1,25	2,66	3,23	3,98	4,89	6,04	7,30	8,77	13,20
Polyamide 6	abs.	1,04	2,32	2,94	3,74	4,70	5,93	7,45	9,37	14,77
	dés.	1,16	2,40	3,00	3,78	4,78	6,06	7,63	9,54	14,77
Polyamide 11	abs.	0,37	0,74	0,89	1,03	1,19	1,35	1,53	1,73	3,23
	dés.	0,455	0,875	1,015	1,165	1,31	1,485	1,64	1,84	3,23
Polyester	abs.	0,20	0,39	0,475	0,57	0,675	0,79	0,91	1,125	2,73
	dés.	0,20	0,42	0,505	0,62	0,735	0,85	0,965	1,19	2,73
Laine	abs.	4,68	8,82	—	—	14,87	—	20,72	—	33,60
	dés.	5,90	10,42	—	—	16,66	—	22,08	—	33,60

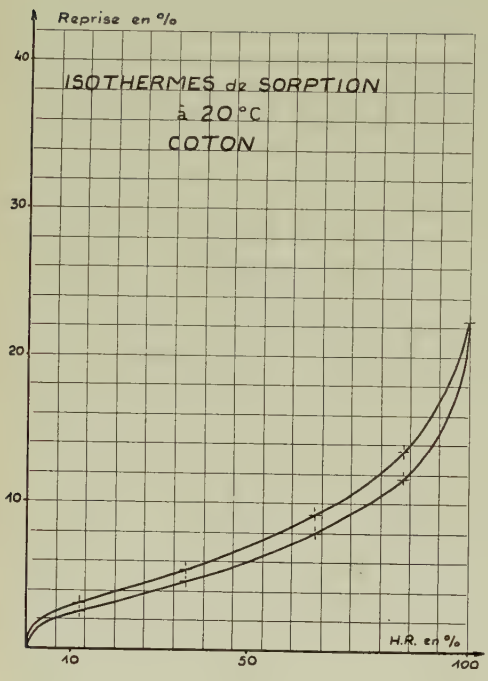


Fig. 23

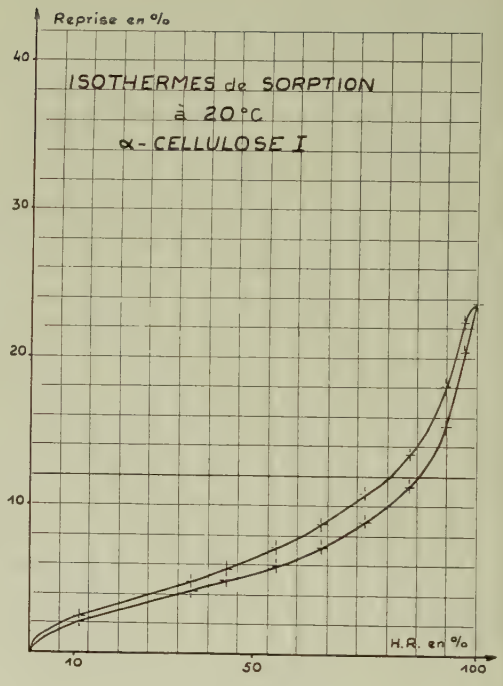


Fig. 24

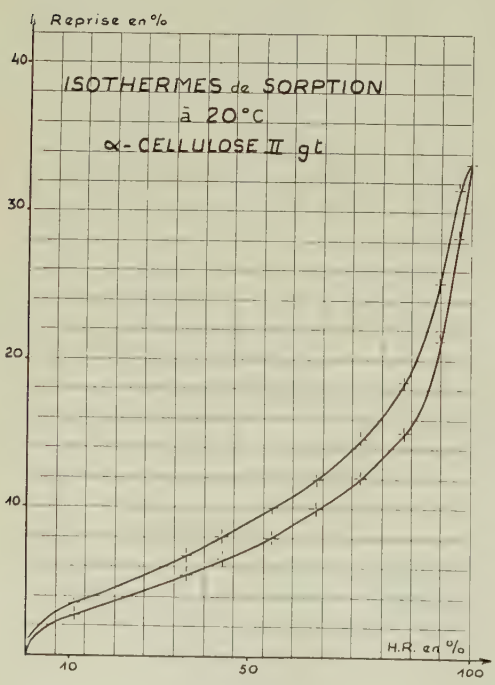


Fig. 25

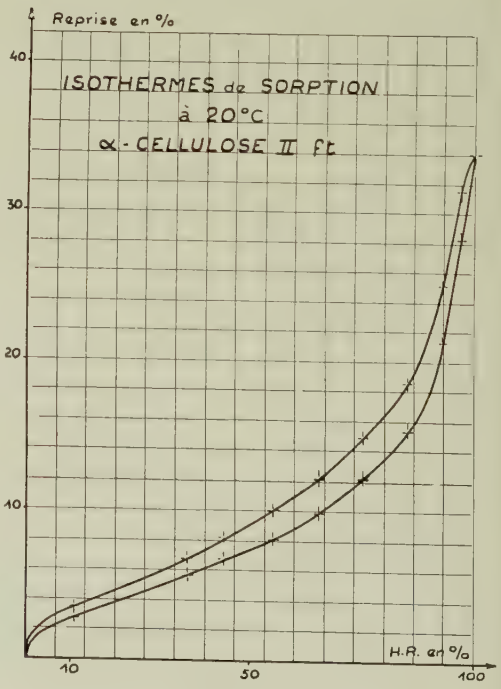


Fig. 26

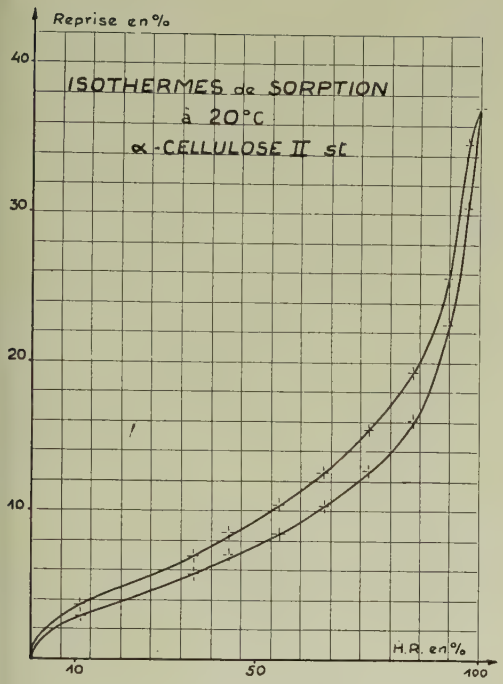


Fig. 27

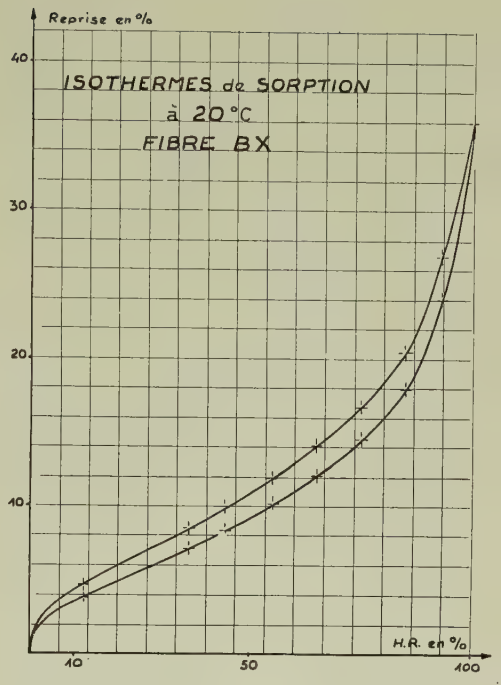


Fig. 28

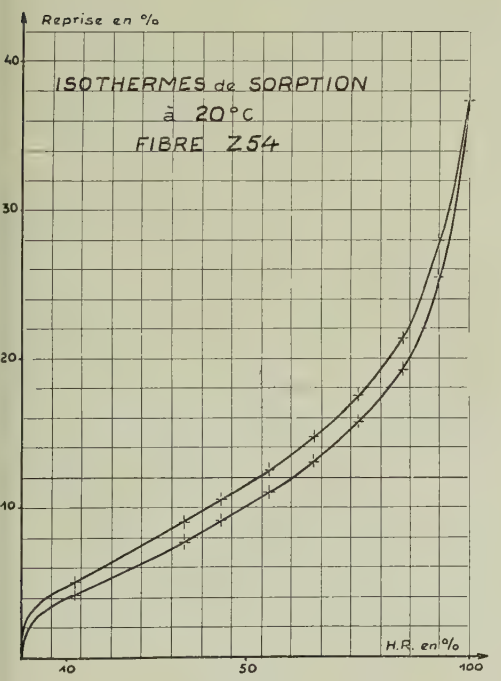


Fig. 29

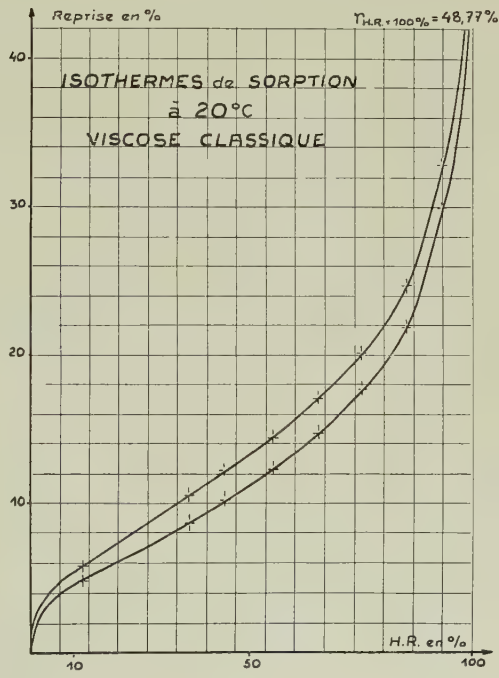


Fig. 30

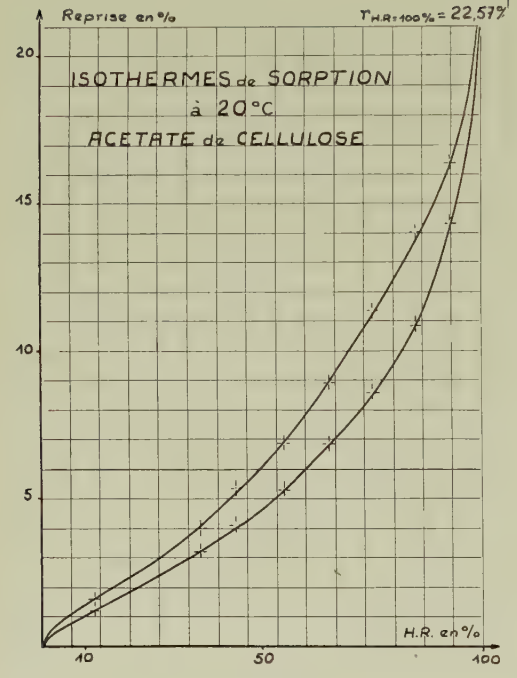


Fig. 31

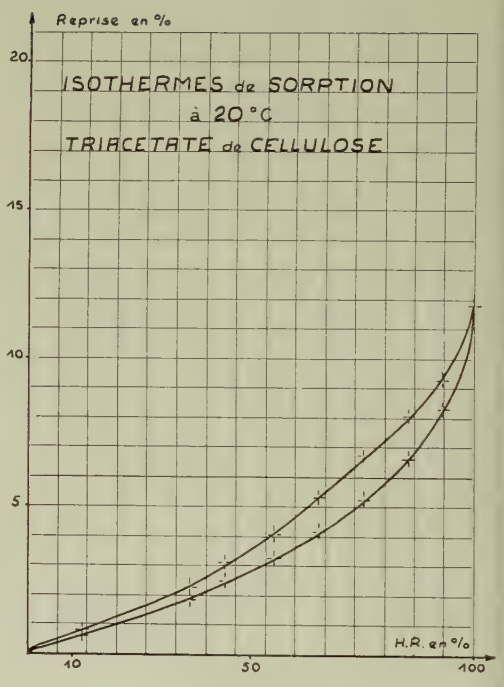


Fig. 32

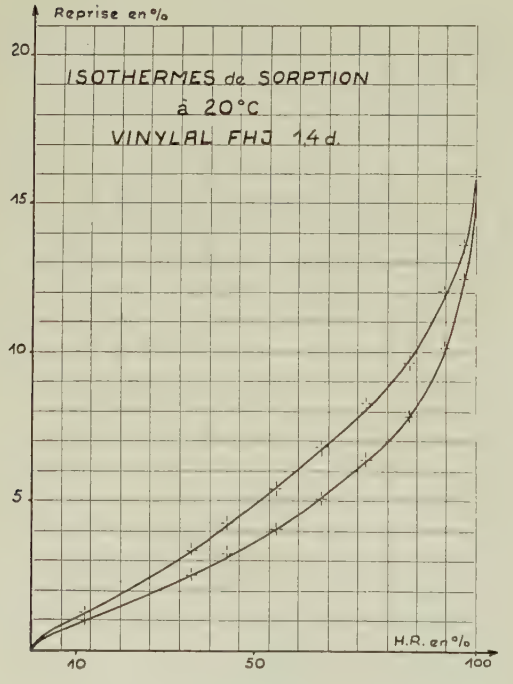


Fig. 33

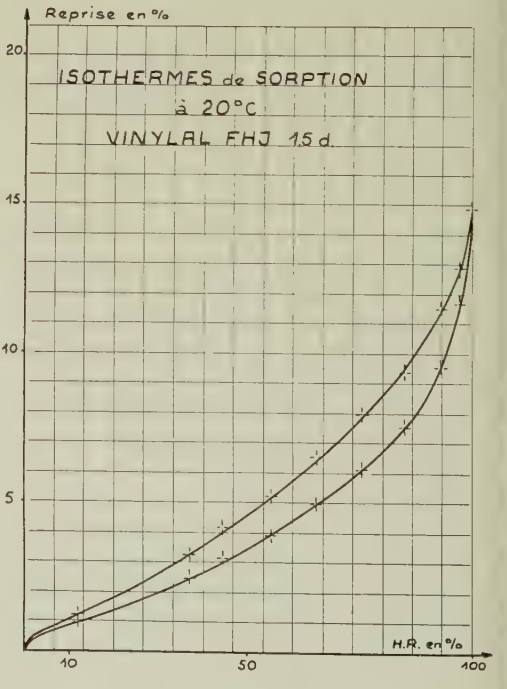


Fig. 34

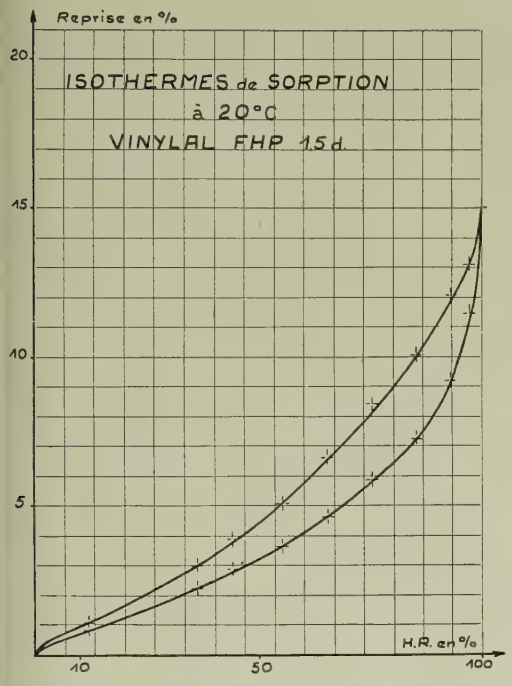


Fig. 35

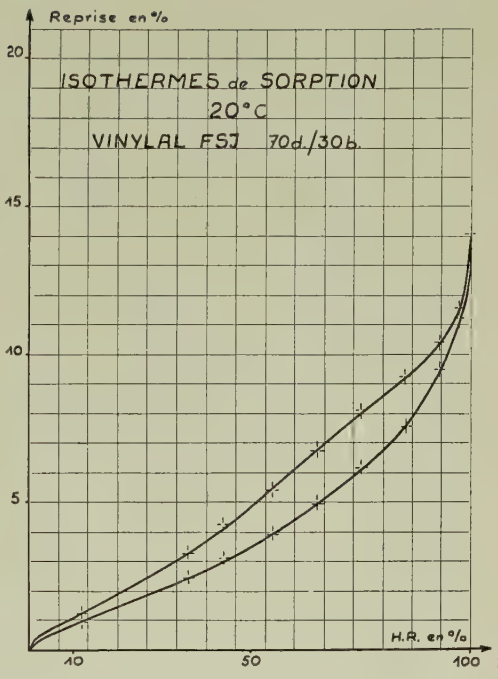


Fig. 36

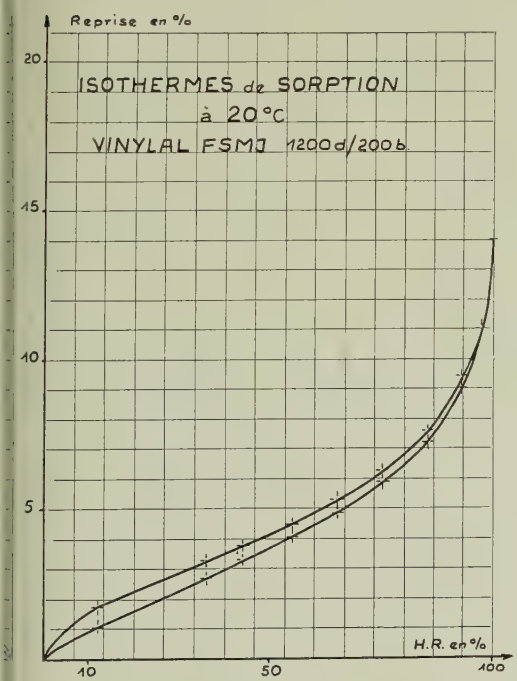


Fig. 37

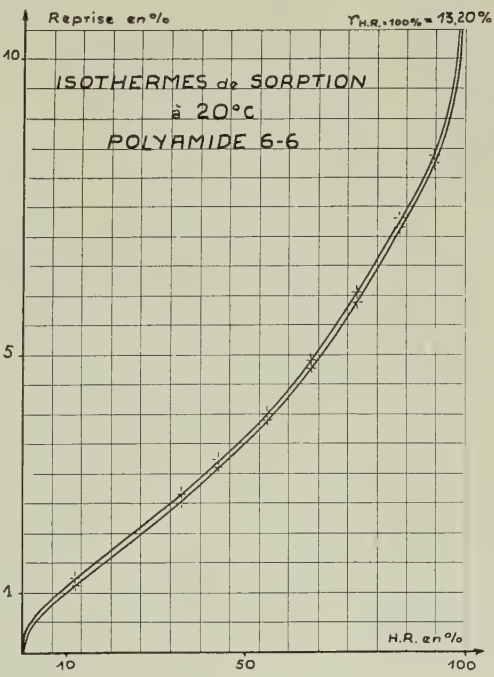


Fig. 38

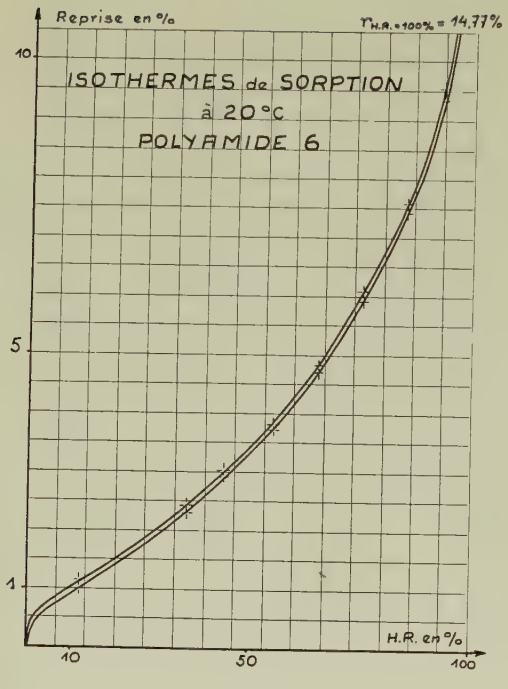


Fig. 39

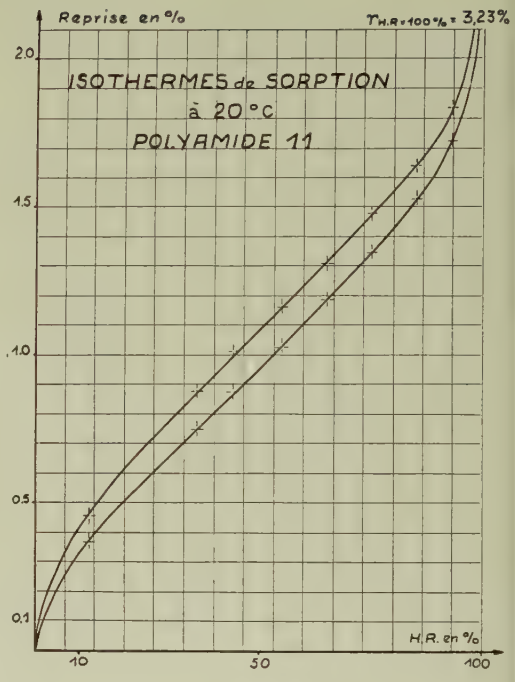


Fig. 40

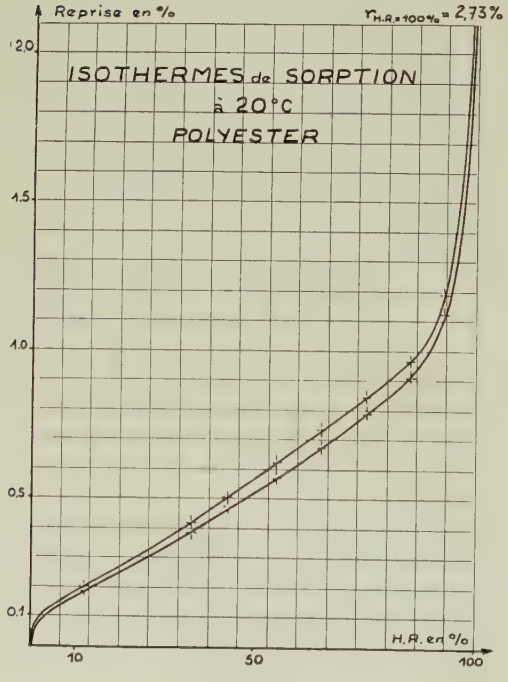


Fig. 41

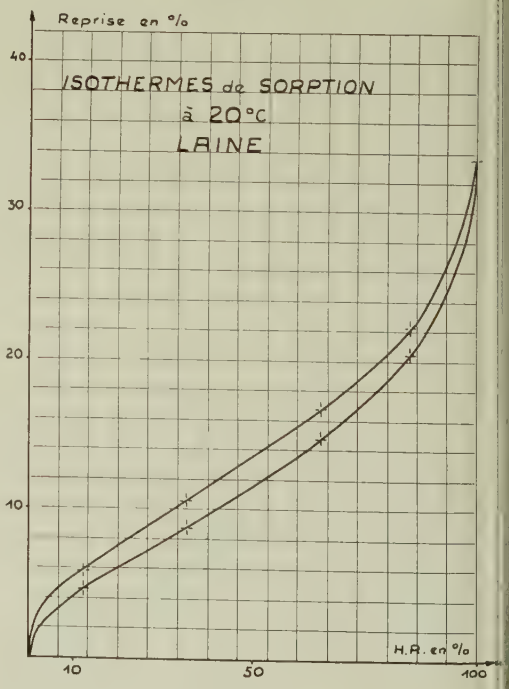


Fig. 42

d'une fibre à une autre, ces courbes accusent de notables différences que l'on peut relier à la nature et au nombre des interactions moléculaires en présence, ainsi qu'à la macrostructure de la substance fibreuse elle-même.

Les valeurs des reprises obtenues en absorption et désorption à différentes humidités relatives pour chacune des fibres étudiées sont consignées dans les tableaux XIV, XV et XVI. Elles représentent les moyennes de deux déterminations faites sur deux échantillons d'environ 20 g, prélevés dans un même lot. Les différences de reprise enregistrées entre les deux essais sont d'ailleurs très faibles. Dans le cas des fibres cellulosiques régénérées, elles ne dépassent pas, en valeur absolue :

0,01 à 0,02 entre 12 et 85 % HR, et
0,05 à 0,08 à 93,2 % HR.

Cependant, il faut noter qu'on observe généralement des écarts un peu plus importants en atmosphère de vapeur saturante. En effet, cette phase ultime de la sorption n'est pratiquement due qu'à la condensation capillaire. Par conséquent, de très petites variations locales de la température ou du tassement de la matière peuvent avoir une certaine influence sur la quantité d'eau que retiennent normalement les fibres soumises à ces conditions.

Les fig. 23 à 42 représentent les isothermes d'absorption et de désorption que nous avons établies pour chacune des fibres étudiées.

L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes :

a) *Fibres cellulosiques.*

Lorsque l'on porte sur le même graphique (Fig. 43) les courbes d'absorption obtenues pour les différents matériaux cellulosiques étudiés, on constate qu'elles se placent les unes par rapport aux autres dans un ordre rationnel. En effet, elles occupent des positions en accord avec les résultats obtenus au cours de leurs caractérisations physique et

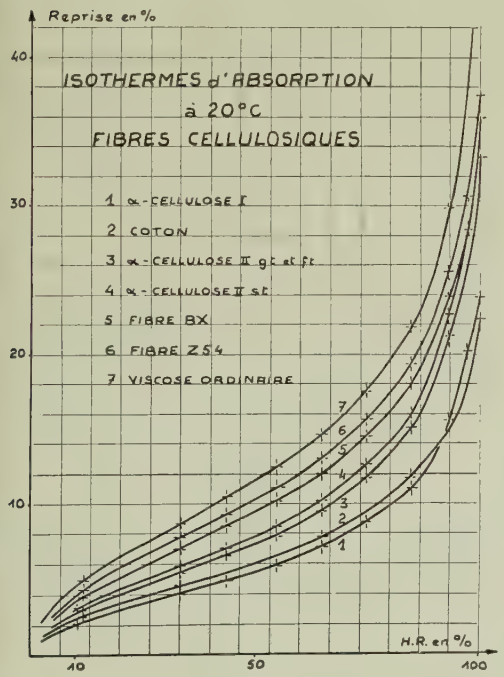


Fig. 43

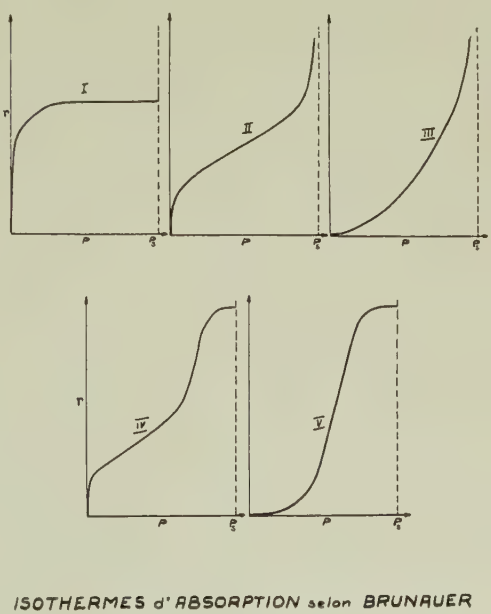


Fig. 44

physico-chimique. On peut également remarquer qu'à humidité relative donnée, la capacité de sorption de ces fibres est d'autant plus faible que leur degré d'organisation est plus marqué. Il sera donc intéressant de profiter de cet ensemble de données expérimentales bien groupées pour chercher à établir une relation entre la reprise et la fraction accessible du polymère qui participe à la sorption (Voir chapitre VII). Les isothermes obtenues présentent une allure qui s'apparente au type II de la classification de BRUNAUER [28] (Fig. 44). Cette forme est caractéristique d'un processus de sorption marqué par de fortes interactions entre la vapeur absorbée et un support présentant pour sa part un système capillaire relativement important.

b) *Acétates de cellulose et vinylals.*

Il est connu que la reprise des dérivés acétylés de la cellulose diminue à mesure que leur taux d'acétylation augmente [73]. Les résultats que nous avons obtenus pour l'acétate et le triacétate le confirment (Fig. 31 et 32). En comparant, d'autre part, les isothermes des fibres de ce groupe à celles du précédent, on constate que les acétates de cellulose et les vinylals présentent, par rapport aux fibres cellulosiques, une hystérésis plus importante. Autrement dit, à pression constante l'écart entre les valeurs d'absorption et de désorption est plus élevé. On peut également remarquer sur ces isothermes que le point d'inflexion de la sigmoïde se trouve très près de l'origine. Les courbes obtenues dans ce cas se rapprochent plutôt du type III de la classification de BRUNAUER (Fig. 44). Il faut donc s'attendre, pour ce genre de fibres, à des interactions beaucoup plus faibles entre l'eau sorbée et le polymère, que pour les celluloses naturelles ou régénérées. On remarquera toutefois, que le vinylal FSMJ (Fig. 37) présente une hystérésis beaucoup plus petite, de l'ordre de celle que l'on observe pour les autres fibres extrudées.

c) *Groupe des polyamides et du polyester.*

Vis-à-vis des fibres précédentes, les polyamides 6-6, 6, 11 et surtout le polyester n'absorbent que de très faibles quantités d'eau. Etant donné le nombre de groupes sorbants susceptibles, dans chaque cas, de fixer une ou plusieurs molécules d'eau, il est probable que seule une fraction très petite du polymère participe effectivement à la sorption. Il faut noter également que, dans les conditions selon lesquelles les équilibres ont été déterminés, toutes ces fibres présentent une hystérésis manifeste, quoique très petite en valeur absolue (0,1 %).

d) *Remarque générale à toutes les fibres étudiées.*

Toutes les courbes présentent, tant en absorption qu'en désorption, un accroissement de reprise considérable aux humidités relatives élevées et en particulier au-delà de 85-90 % HR. Cet accroissement est hors de proportion avec celui que l'on observe aux humidités relatives moyennes. D'autre part, il est curieux de noter que pour toutes les fibres étudiées, le rapport des reprises d'absorption mesurées à 100 et 50 % HR, reste compris entre 3,8 et 5,3. Il est égal à 4,0-4,1 pour les fibres cellulosiques (α-celluloses II ft et gt exceptées) et à 4,2 pour les vinylals FHJ et FSJ. Les valeurs les plus faibles (3,8) sont obtenues pour le polyamide 6-6 et le vinylal FSMJ, filés par extrusion, les plus fortes pour le polyester (5,3) et l'α-cellulose II st (4,7) qui ont subi, à l'état fibreux, des modifications structurales très importantes au cours de traitements thermiques ou chimiques.

On peut donc penser qu'une partie de l'eau sorbée aux humidités très élevées remplit les capillaires et failles de formes diverses que présente le support. Cet effet pratiquement indépendant de la nature chimique sera étudié en détail au chapitre VII.

V.2 — Etude des effets thermiques accompagnant la sorption.

Du point de vue thermodynamique, l'étude des isothermes de sorption à température constante ne suffit pas pour caractériser parfaitement les systèmes eau-fibre correspondants. En effet, à partir des valeurs de reprise, on ne peut calculer que des variations d'énergie libre entre deux états déterminés. Ces données expérimentales doivent donc être complétées par des mesures calorimétriques, ce qui permet d'atteindre les variations d'enthalpie et d'entropie au cours de la sorption.

En conséquence, nous avons procédé d'abord, pour des fibres à l'état anhydre, à la détermination de leur chaleur intégrale de mouillage. Puis, pour un certain nombre d'entre elles préalablement conditionnées à différentes humidités relatives, nous avons mesuré leur chaleur de mouillage en fonction de leur reprise.

V.2.1 — **Détermination des chaleurs intégrales de mouillage à l'état anhydre.**

Le dégagement de chaleur enregistré lors de l'immersion d'une fibre anhydre dans l'eau liquide représente l'effet thermique global accom-

TABLEAU XVII

Chaleurs intégrales de mouillage obtenues pour des fibres desséchées sur P_4O_{10} pendant 8 jours à 20° C

Types de fibres	Chaleurs intégrales de mouillage en $cal.g^{-1}$
Coton Good Middling	11,78
α-cellulose I	11,26
α-cellulose II gt	12,47
α-cellulose II ft	13,19
α-cellulose II st	14,93
Fibre polynosique BX	19,85
Fibre polynosique Z 54	20,94
Viscose classique	23,90
Vinylal FHJ (1,4 den.)	9,40
Vinylal FHJ (1,5 den.)	8,99
Vinylal FHP	8,90
Vinylal FSJ	9,03
Vinylal FSMJ	6,68
Polyamide 6-6	6,75
Polyamide 6	6,20
Polyester	0,08

pagnant l'absorption de l'eau, de l'état sec jusqu'à l'état d'hydratation totale. Nous en avons effectué la mesure sur 16 fibres différentes dans les conditions opératoires décrites au § III.2.3. Les valeurs obtenues, exprimées en calories par gramme de matière sèche, sont réunies sur le tableau XVII. Elles correspondent à la moyenne d'au moins trois essais élémentaires. La dispersion des mesures est en général très faible, sauf dans le cas des α-celluloses II ft et gt. Cela provient sans doute du fait qu'il est pratiquement impossible d'appliquer une tension identique à chacun des fils constituant les échevettes soumises au traitement de mercerisage.

Il est difficile de comparer ces résultats avec ceux que l'on relève dans la littérature, car les méthodes de mesure sont différentes et les échantillons étudiés ne sont pas exactement semblables. Cependant, les valeurs que nous avons déterminées concordent généralement bien avec celles qu'ont déjà proposées les spécialistes de la calorimétrie pour des fibres de constitution voisine [31, 32, 34, 74].

En comparant les chaleurs de mouillage des fibres cellulosiques que nous avons étudiées à leurs reprises respectives mesurées à 65 % HR, on remarque qu'il existe entre elles un rapport approximativement constant. Il en est d'ailleurs de même pour les fibres d'alcool polyvinylique, exception faite du vinylal FSMJ. Cette observation est importante, car nous montrerons au chapitre VI que ces mesures de chaleurs intégrales de mouillage apportent une vérification intéressante des calculs d'accessibilité déduits de l'analyse des isothermes selon une théorie de solution.

V.2.2 — **Détermination des chaleurs de mouillage de fibres conditionnées préalablement à différentes humidités relatives.**

Etant donné la longueur des opérations que réclament de telles mesures, nous n'avons pu les effectuer que sur un nombre restreint d'échantillons : viscose classique, fibres polynosiques Z 54 et BX. Après détermination du poids anhydre et stabilisation suivant la méthode dé-

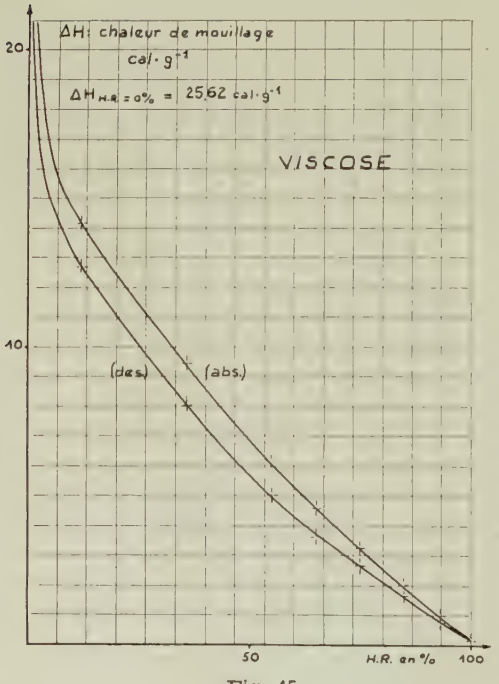


Fig. 45

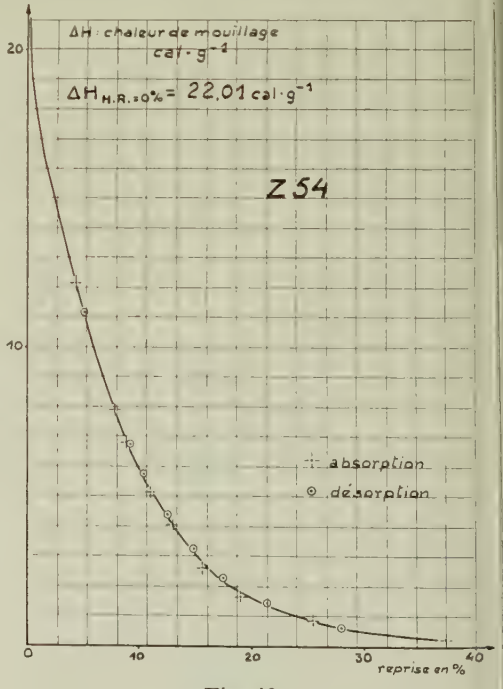


Fig. 46

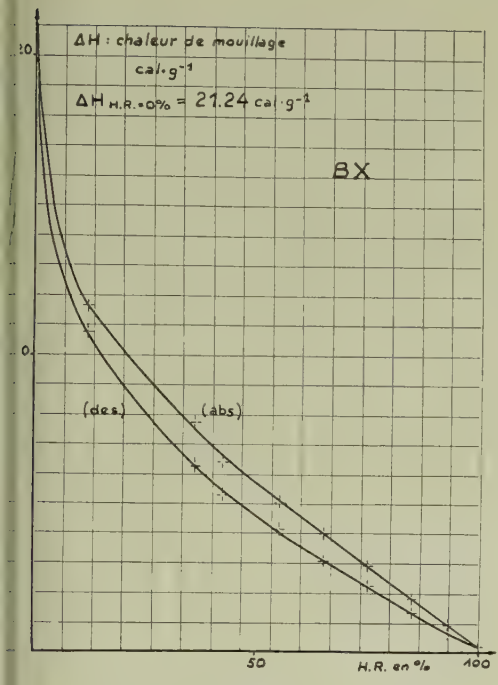


Fig. 47

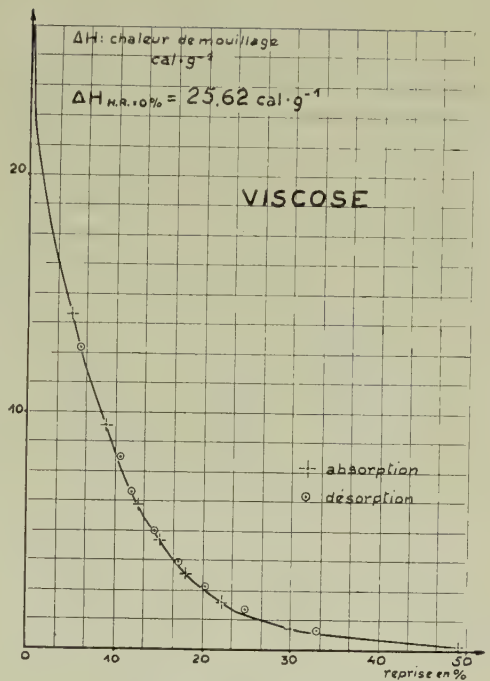


Fig. 48

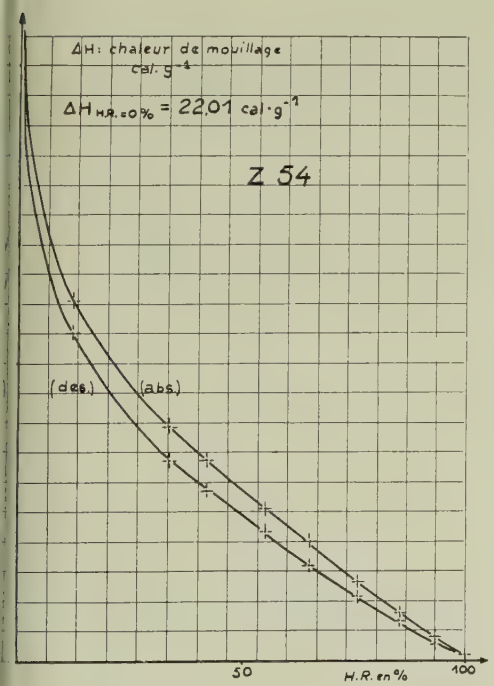


Fig. 49

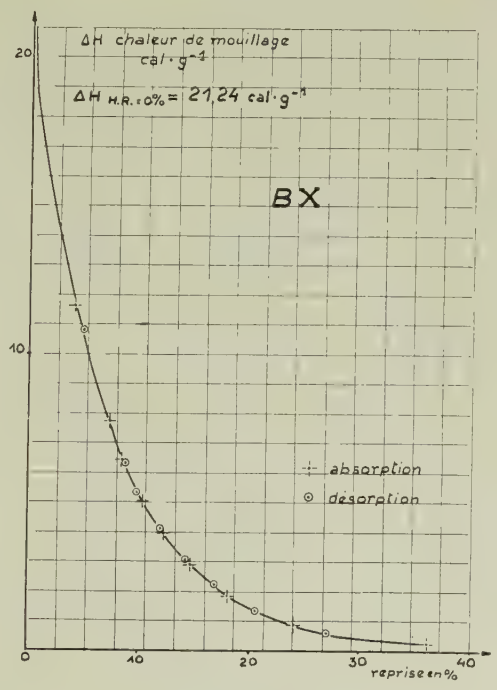


Fig. 50

TABLEAU XVIII

Chaleurs de mouillage en cal.g^{-1} obtenues pour des fibres de viscose, BX et Z 54, conditionnées avant immersion, à différentes humidités relatives

Humidités relatives en %	Viscose		Fibre Z 54		Fibre BX	
	Abs.	Dés.	Abs.	Dés.	Abs.	Dés.
Sous vide	25,62	25,62	22,01	22,01	21,24	21,24
P_4O_{10}	23,90	23,90	20,94	20,94	19,85	19,85
12	14,06	12,66	12,03	10,95	11,55	10,73
33,6	9,42	7,98	7,78	6,67	7,69	6,24
42	7,68	6,53	6,69	5,64	6,36	5,27
55	6,07	4,97	5,05	4,30	5,00	4,07
65	4,54	3,61	3,97	3,13	3,93	3,02
75	3,18	2,61	2,53	2,24	2,89	2,21
85	1,96	1,62	1,58	1,34	1,81	1,30
93,2	0,87	0,71	0,81	0,55	0,89	0,61
100	0,09	0,09	0,14	0,14	0,25	0,25

crite au § IV.2.1, ces derniers ont été conditionnés en absorption et désorption à différentes humidités relatives dans les dispositifs précédemment décrits. Les résultats des chaleurs d'immersion ΔH correspondants, exprimés en calories par gramme de matière sèche, sont réunis dans le tableau XVIII. Les fig. 45, 46 et 47 en montrent la variation en fonction de l'humidité relative.

Nous avons porté d'autre part, sur les fig. 48, 49 et 50, les valeurs des effets thermiques enregistrés, en fonction des reprises r_a et r_d atteintes en absorption et en désorption, au cours du conditionnement préalable de ces trois fibres cellulosiques. Ces valeurs peuvent être relevées sur le tableau XIV, dans lequel sont données les quantités d'eau sorbées par la BX, la Z 54 et la viscose, aux différentes humidités relatives auxquelles les mesures ont été faites. On constatera sur les graphiques obtenus qu'à reprises égales, les chaleurs de mouillage sont identiques en absorption et désorption. Morisson et Dzieciuch [34] ont d'ailleurs montré qu'il en est de même pour l'α-cellulose I. On peut donc penser que le segment de droite qui relie, à reprise constante, l'isotherme d'absorption à celle de désorption, représente une série d'états ayant la même enthalpie, mais des entropies différentes. L'ensemble de ces segments peut donc définir une zone de transformations entropiques.

V.3 — Etude de la zone d'hystérésis délimitée par le cycle intégral de sorption établi selon le critère conventionnel d'équilibre défini au § III.2.4.

Les considérations thermodynamiques précédentes, et en particulier la notion de « zone de transformations entropiques », n'ont de sens que dans la mesure où les états atteints par les systèmes étudiés sont bien des états d'équilibre et que les taux de reprise considérés ne sont plus fonction de la durée de l'expérience.

Or, si l'on poursuit les contrôles périodiques du poids des échantillons, à humidité relative et température constantes, au-delà de la durée correspondant au critère conventionnel d'équilibre adopté pour établir les isothermes précédentes, on constate que toutes les fibres étudiées continuent à absorber ou désorber des quantités d'eau de plus en plus faibles. En effet, au cours d'essais préliminaires, nous avons mesuré les vitesses d'absorption et de désorption, à 20° C et 65 % HR, d'un certain nombre de fibres (laine, coton, fibre Z 54, viscose, triacétate de cellulose et polyamide 6-6) pendant 110 jours. Au bout de cette période, nous avons constaté que la presque totalité des échantillons n'avaient pas encore atteint leur équilibre vrai. Les variations des reprises d'absorption et de désorption, enregistrées en fonction du temps, ont présenté des allures analogues à celles des courbes de la fig. 51. Les isothermes

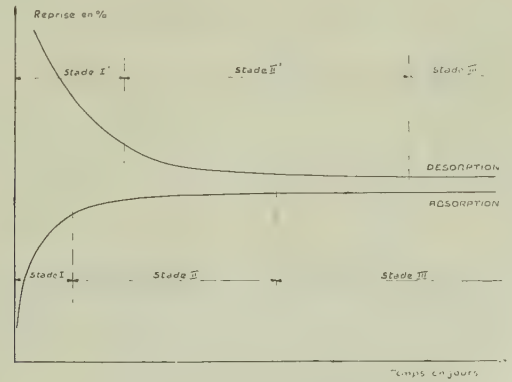


Fig. 51

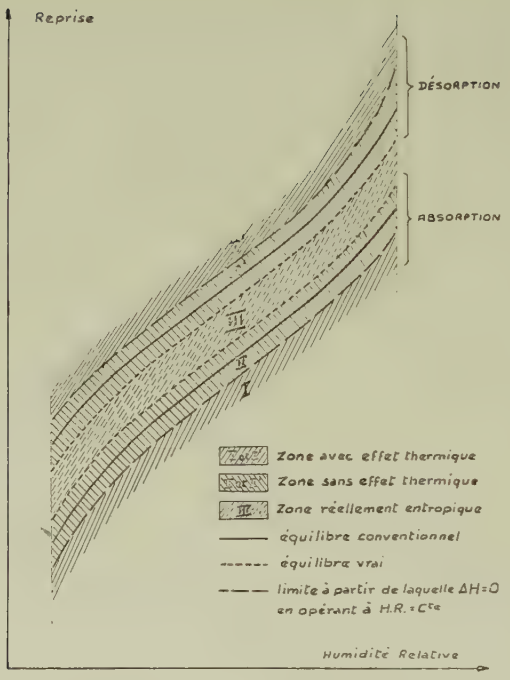


Fig. 52

précédemment établies (Fig. 23 à 42) ne représentent donc pas rigoureusement le terme final de l'évolution des systèmes eau-fibre correspondants.

Les résultats obtenus au cours de cette première étude de la vitesse de reprise ainsi que les conclusions tirées des essais calorimétriques précédents (§ V.2.2) permettent d'envisager trois stades successifs dans l'évolution des systèmes eau-fibre, à pression constante. En effet, comme le montrent les fig. 51 et 52, on peut envisager en absorption comme en désorption :

— un premier stade ou zone de transformations enthalpiques (I ou I') au cours duquel l'eau pénètre dans la fibre ou s'en échappe, avec dégagement ou absorption de chaleur ;

— un stade ou zone intermédiaire de transformations athermiques (II ou II') où semblent se situer les isothermes établies suivant le critère conventionnel d'équilibre que nous avons adopté ;

— un stade final (III ou III') auquel correspond une zone commune de transformations réellement entropiques dont l'existence suppose, à l'équilibre vrai, une différence effective entre les reprises d'absorption et de désorption.

Pour préciser où se situe la limite des zones de transformations enthalpiques et athermiques (Fig. 52), il importe d'étudier comment varient les quantités de chaleur mises en jeu par l'absorption ou la désorption de l'eau, le long des courbes correspondantes de la fig. 51. Il est évident que les effets thermiques produits seront importants au début de la zone I ou I' mais qu'ils doivent tendre vers une valeur nulle aux limites des zones I et II ou I' et II'.

Pour vérifier, d'autre part, quels sont les systèmes qui admettent une zone réellement entropique, il est nécessaire, en augmentant la durée des expériences précédentes, de vérifier si les courbes de vitesse portées sur la fig. 51 admettent, à l'équilibre vrai, une asymptote commune ou au contraire deux limites distinctes.

V.3.1 — **Limites des zones de sorption avec et sans effet thermique.**

Pour déterminer le moment où la sorption de vapeur d'eau par une fibre se poursuit sans dégagement de chaleur (exception faite de la chaleur de condensation), il est nécessaire de procéder parallèlement à deux séries de mesures, à pression relative constante :

— d'une part, suivre la variation de reprise en fonction du temps,

— d'autre part, mesurer à intervalles de temps réguliers la chaleur de mouillage des fibres étudiées.

En comparant les courbes qui traduisent l'évolution de ces deux grandeurs, on peut alors définir la durée et la quantité d'eau sorbée au-delà desquelles l'immersion des fibres provoque un effet thermique constant. Nous avons choisi comme conditions de travail 20° C et 65 % d'humidité relative. Les essais suivants ont été faits sur fibre polynosique Z 54.

a) *Cas de l'absorption.*

Après stabilisation, un échantillon de 20 g de fibre a été desséché pendant 5 jours sur anhydride phosphorique, puis placé dans une atmosphère à 65 % HR. On a suivi l'augmentation du poids humide pendant les 5 premiers jours. Après détermination du poids anhydre, on en déduit la variation de reprise correspondante.

Parallèlement, une série d'échantillons de Z 54 de 30 mg a été traitée suivant le même processus, dans le dispositif précédemment décrit mis au point pour le conditionnement des fibres destinées à des essais calorimétriques. En les plongeant dans le mercure occupant le fond des cellules, après les avoir laissé séjourner pendant des durées croissantes dans l'atmosphère considérée, on arrête alors l'absorption à des stades donnés.

On peut constater sur la fig. 53 que la différence entre la chaleur de mouillage mesurée après un séjour très prolongé à 65 % d'humidité relative, ΔH_e, et celle déterminée après un séjour de t heures ΔH_t est nulle au bout de 2 heures. D'autre part, l'écart entre la reprise r_t, à ce stade, et la reprise r_e atteinte après 485 jours (voir § V.3.2), est encore égal à 4,31 %.

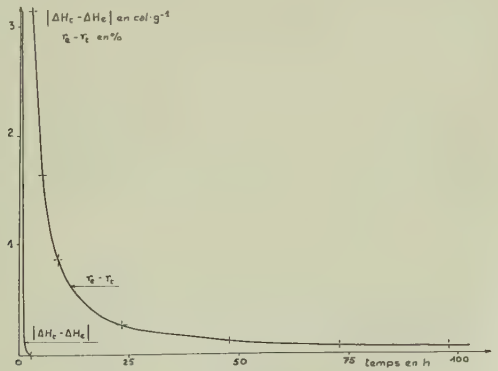


Fig. 53

b) *Cas de la désorption.*

Le mode opératoire utilisé est identique, mais les échantillons de fibre Z 54 sont hydratés pendant 5 jours en atmosphère de vapeur saturante avant d'être placés à 65 % d'humidité relative.

Les observations faites précédemment en absorption se retrouvent en désorption avec un certain décalage dans le temps, car la vitesse de la réaction est plus lente quand l'eau s'échappe de la fibre que lorsqu'elle y pénètre. Il en résulte que la durée d'expérience nécessaire pour obtenir une différence nulle entre les chaleurs de mouillage ΔH_e et ΔH_t est de 75 heures (Fig. 54), alors qu'elle est seulement de 2 heures en absorption (Fig. 53). Le stade des transformations athermiques est donc atteint au bout d'un laps de temps beaucoup plus long.

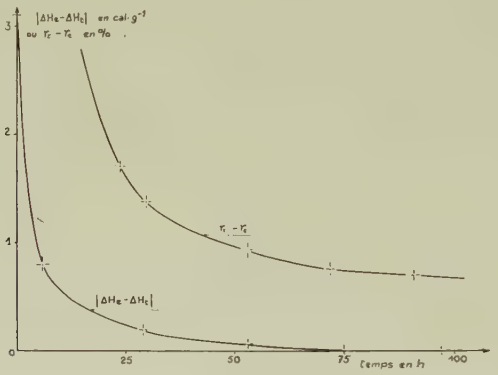


Fig. 54

Au-delà de cette limite, la fibre continue à désorber de l'eau sans effet thermique. En effet, même après 100 heures, l'écart entre la reprise r_t et la reprise r_e, valeur atteinte après 485 jours (voir § V.3.2), est encore de l'ordre de 0,6 %.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure qu'il existe une limite bien définie entre les zones de transformations avec et sans effet thermique, à travers lesquelles évoluent, à pression constante et en fonction du temps, les systèmes eau-fibre considérés. Cette limite est atteinte beaucoup plus rapidement en absorption qu'en désorption. Dans les zones I et I' des fig. 51 et 52, une partie de l'eau se fixe dans la fibre ou s'en échappe avec un dégagement ou une absorption de chaleur considérable. Dans les zones II et II' correspondantes, l'eau absorbée ou désorbée se dilue dans le polymère sans effet thermique mesurable.

Ces faits expérimentaux confirment l'hypothèse actuellement admise par la grande majorité des spécialistes, d'une répartition de l'eau sorbée dans les fibres sous au moins deux formes différentes. Nous verrons au chapitre VI comment l'analyse des isothermes permet d'étudier quantitativement cette distribution en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau.

V.3.2 — **Limites des zones de sorption athermique et réellement entropique.**

Il reste à rechercher si les courbes d'absorption et de désorption en fonction du temps admettent une asymptote commune ou au contraire deux limites distinctes, comme le suggère la fig. 52. Pour cela il est nécessaire d'étudier la lente variation de sorption qui se manifeste

encore au-delà de la durée correspondant au critère conventionnel d'équilibre et de déterminer le temps au bout duquel on atteint effectivement l'équilibre vrai.

a) *Etude des vitesses d'absorption et de désorption aux approches de l'équilibre vrai.*

A cette fin, nous avons placé dans une cage de sorption à 20° C et 65 % HR, deux séries d'échantillons purifiés et relaxés comprenant les fibres suivantes : viscose classique, fibres polynosiques Z 54 et BX, coton, polyamide 6-6 et polyester. La première série a été conditionnée au préalable pendant 8 jours en vapeur saturante. La seconde a été desséchée pendant un laps de temps équivalent sur anhydride phosphorique. La variation des poids humides en absorption et désorption a ensuite été contrôlée *pendant 16 mois consécutifs.* Après détermination des poids anydres et des variations de reprise correspondantes, nous avons pu faire les observations suivantes :

— *En absorption,* l'équilibre est définitivement atteint au bout de 1 à 2 mois, pour toutes les fibres étudiées (Tableau XIX).

TABLEAU XIX

Vitesses moyennes de sorption $\Delta r/\Delta t$, à 65 % HR et 20° C, en mg. kg^{-1}. jour^{-1}

Types de fibres	Absorption		Désorption	
	1er au 30e j.	62e au 109e j.	1er au 30e j.	62e au 109e j.
Viscose	4.625	0	8.022	26
Fibre Z 54	4.074	0	6.849	17
Fibre BX	3.841	0	5.996	17
Coton	2.471	0	4.037	11
Polyamide 6-6	1.536	0	1.651	1,4
Polyester	185	0	299	0,9

— *En désorption* par contre, au bout de ce même laps de temps, la reprise continue à diminuer lentement. On peut s'en rendre compte sur le tableau XIX sur lequel nous avons porté la vitesse moyenne d'absorption et de désorption $\Delta r/\Delta t$ en mg par kg de matière et par jour, pour deux intervalles de temps donnés.

En poursuivant ces contrôles en fonction du temps, on peut noter qu'après 120 jours environ, la vitesse de désorption s'annule pour le polyamide 6-6 et le polyester. Cependant, dans le cas des fibres cellulosiques, elle continue à décroître lentement, même au-delà de 485 jours. Pour rendre compte des résultats de cette étude, qui a nécessité plus d'un millier de contrôles élémentaires dans l'espace de 16 mois, nous avons fait figurer sur le tableau XX la variation de deux grandeurs caractéristiques :

TABLEAU XX

Etude des vitesses de désorption à 65 % HR et 20° C
(Δr en mg . kg^{-1}, $\Delta r/\Delta t$ en mg . kg^{-1} . jour^{-1})

Durée en jours		Coton		Viscose		Fibre Z 54		Fibre BX		Polyamide 6-6		Polyester	
Inter.	Cumul.	Δr	$\Delta r/\Delta t$	Δr	$\Delta r/\Delta t$	Δr	$\Delta r/\Delta t$	Δr	$\Delta r/\Delta t$	Δr	$\Delta r/\Delta t$	Δr	$\Delta r/\Delta t$
30	30	121.121	4.037	240.668	8.022	205.468	6.849	179.888	5.996	49.539	1.651	8.979	299
28	58	599	21,04	1.246	44,5	1.007	36,0	1.004	35,9	136	4,9	79	2,8
30	88	325	10,8	662	22,1	537	17,9	514	17,1	20	0,7	45	1,5
31	119	259	8,4	520	16,8	403	13,0	404	13,0	0	0	5	0,2
30	149	213	7,1	412	13,7	351	11,7	336	11,2				
30	179	147	4,9	289	9,6	233	7,8	225	7,5				
32	211	117	3,7	240	7,5	181	5,7	191	6,0				
30	241	107	3,6	186	6,2	145	4,8	149	5,0				
27	268	66	2,4	99	3,7	124	4,6	106	3,9				
35	303	30	0,9	74	2,1	41	1,2	51	1,5				
40	343	25	0,6	83	2,1	62	1,6	64	1,6				
47	390	61	1,3	137	2,9	103	2,2	102	2,2				
52	442	56	1,1	118	2,3	88	1,7	85	1,6				
43	485	35	0,8	49	1,1	15	0,3	30	0,7				

— d'une part, la diminution de reprise moyenne Δr exprimée en mg par kg de matière, pour des intervalles de temps donnés de l'ordre de 30 à 50 jours,

— d'autre part, la vitesse de désorption moyenne $\Delta r/\Delta t$ pour les mêmes intervalles de temps, en mg par kg et par jour.

La fig. 55 permet de comparer les valeurs de $\Delta r/\Delta t$ en fonction du temps pour les différentes fibres.

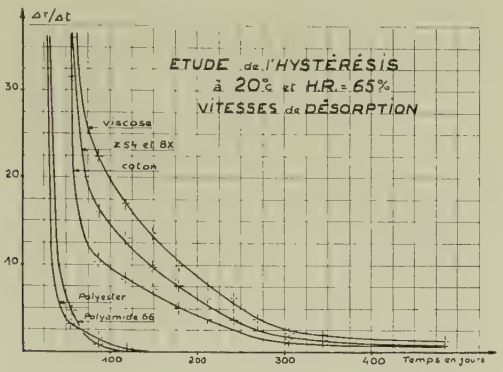


Fig. 55

Remarque sur la stabilité des fibres au cours de ces essais de longue durée.

La lente diminution de reprise observée au cours de la désorption ne peut être attribuée à une éventuelle altération des fibres, au cours de leur séjour prolongé dans l'atmosphère considérée.

L'étude des équilibres a, en effet, été effectuée en absorption comme en désorption, simultanément et dans la même enceinte, sur deux groupes d'échantillons identiques. Or, pendant la durée totale de l'expérience, c'est-à-dire 16 mois, nous avons contrôlé le poids des fibres qui, en absorption, avaient atteint leurs conditions d'équilibre au bout de 2 mois. Ce poids n'a subi aucune variation pendant les 14 autres mois consécutifs. Or, une altération des fibres aurait affecté en conséquence les reprises correspondantes à l'équilibre. Il est donc raisonnable de penser que les échantillons étudiés en désorption n'ont subi aucune dégradation.

b) *Etude du stade final d'évolution des systèmes eau-fibre considérés - Existence de la zone de transformations réellement entropiques.*

Il convient de distinguer parmi les conclusions que l'on peut tirer de l'étude précédente, celles qui concernent les fibres cellulosiques de celles qui se rapportent au polyamide 6-6 et au polyester. De plus, dans chaque groupe, il faut considérer séparément le cas de l'absorption et celui de la désorption.

A partir des valeurs exprimées dans le tableau précédent, nous avons porté sur le tableau XXI les reprises mesurées au bout d'un temps correspondant au critère conventionnel d'équilibre, ainsi que celles obtenues au bout de 485 jours. On peut ainsi faire les constatations suivantes :

TABLEAU XXI

Reprises en absorption et désorption à 65 % HR et 20° C, selon critère expérimental et au bout de 485 jours. Hystérésis correspondante

Types de fibres	Reprises en absorption			Reprises en désorption			Hystérésis	
	pour Δr 0,005 %	après 485 j.	écart	pour Δr 0,005 %	après 485 j.	écart	pour Δr 0,005 %	après 485 j.
Coton	7,91	7,91	0,00	8,99	8,68	0,31	1,08	0,77
Viscose	14,95	15,00	0,05	16,71	16,07	0,64	1,76	1,07
Fibre Z 54	13,20	13,22	0,02	14,52	14,01	0,51	1,32	0,79
Fibre BX	12,39	12,42	0,03	13,92	13,45	0,47	1,53	1,03
Polyamide 6-6	4,69	4,68	0,01	4,76	4,68	0,08	0,07	0,00
Polyester	0,63	0,63	0,00	0,67	0,635	0,035	0,04	0,005

— *Cas des fibres de polyamide 6-6 et de polyester.*

En absorption, les différences entre les deux valeurs de reprise sont insignifiantes (0,00 à 0,01 %). Pour ces fibres, l'équilibre vrai est donc effectivement atteint au bout de 8 à 10 jours, temps correspondant au critère conventionnel d'équilibre : $\Delta r \leqslant 0{,}005$ % en 24 heures.

En désorption, la reprise se stabilise après 120 jours, comme on peut s'en rendre compte sur le tableau XX, et se maintient alors constante pendant toute la durée de l'expérience, soit 485 jours. De plus, la valeur enregistrée rejoint celle obtenue en absorption.

Dans ces conditions, ces fibres *ne présentent donc pas d'hystérésis effective, correspondant à une zone de transformations purement entropiques.*

— *Cas des fibres cellulosiques.*

On a déjà pu noter sur le tableau XIX que l'équilibre d'absorption est atteint effectivement dans le cas des fibres cellulosiques, au bout d'environ 110 jours, car la reprise alors mesurée se maintient constante pendant toute la durée de l'expérience.

Les résultats du tableau XX ont montré, par ailleurs, qu'il n'en est pas de même en désorption. On peut, en effet, se rendre compte sur le tableau XXI qu'au bout de 16 mois ces fibres présentent encore une hystérésis importante, alors que les faibles diminutions de reprise qu'elles accusent encore sur des intervalles de temps d'au moins 10 jours n'affectent plus que la troisième décimale. Il ne semble donc guère possible d'atteindre l'équilibre vrai de désorption dans le cadre d'essais pratiquement réalisables et de déterminer par conséquent si la reprise doit évoluer vers l'état d'équilibre atteint en absorption ou vers un état asymptotique différent.

Cependant, une solution théorique peut être trouvée à ce problème que l'expérience ne permet pas de résoudre. Nous avons vu (§ V.3.1) que la chaleur de mouillage d'une fibre Z 54 maintenue en désorption à 20° C et 65 % HR, atteint une valeur constante après 75 heures de séjour environ dans l'atmosphère considérée. Dès lors, la lente diminution de sorption que l'on observe au-delà de cette durée ne peut être attribuée qu'à un départ d'eau libre. Dans ces conditions, on peut s'inspirer des idées générales que de DONDER a développées sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles [75] et considérer la seconde phase de la désorption comme une réaction unique du pseudo-premier ordre. Par conséquent, sa vitesse sera donnée par la relation :

$$\frac{dr}{dt} = K\,(r_t - r_e)$$

dans laquelle K est un coefficient, r_t la reprise à l'instant t et r_e celle correspondant à l'équilibre vrai.

Pour deux états voisins situés dans la zone II de désorption, on aura :

$$\frac{dr_1}{dr_2} = \frac{r_1 - r_e}{r_2 - r_e}$$

Les valeurs de r_e calculées à l'aide de cette dernière équation pour les quatre fibres cellulosiques étudiées (Tableau XXII), sont très voisines de celles qui ont été mesurées au bout de 485 jours. On peut donc penser qu'au bout de cette période, l'équilibre de désorption est pratiquement établi.

On peut aussi appliquer les mêmes formules au cas de l'absorption, en respectant toutefois le sens de variation de la reprise ($r_e < r_t$). Les résultats obtenus, portés sur le tableau XXII, montrent que les valeurs de reprise correspondant à l'équilibre vrai, atteintes expérimentalement, concordent également avec celles que fournit ce procédé de calcul.

TABLEAU XXII

Comparaison des reprises r_e et r_t

Types de fibres	Désorption		Absorption	
	Valeurs de r_t mesurées après 485 jours	Valeurs de r_e calculées pour l'équilibre vrai	Valeurs de r_t mesurées à l'équilibre vrai *	Valeurs de r_e calculées pour l'équilibre vrai
Viscose	16,073	16,071	15,008	14,996
Fibre Z 54	14,011	13,996	13,224	13,219
Fibre BX	13,452	13,450	12,418	12,406
Coton	8,682	8,682	7,914	7,906

* obtenues après : 136 jours pour la viscose
110 » » » fibre polynosique BX
64 » » » » » Z 54
23 » » le coton

Il est maintenant bien établi qu'il existe dans le cas des fibres cellulosiques une zone de transformations entropiques, dans laquelle les états d'équilibre définis à reprises égales ou à humidité relative constante ne diffèrent que par leur entropie particulière. L'existence de cette zone, qui n'apparaît pas dans le cas des fibres de polyamide 6-6 et de polyester, permet de considérer les fibres cellulosiques comme des systèmes à mémoire, capables de conserver l'empreinte des traitements auxquels ils ont été soumis.

V.3.3 — **Etude de la variation de la reprise de désorption à l'intérieur des zones de transformations athermiques lorsque l'on augmente peu à peu la pression partielle de la vapeur d'eau.**

Au cours des essais précédents (§ V.3.2), nous avons montré comment variaient les reprises d'absorption et de désorption, à pression constante et en fonction du temps. Il nous a paru également intéressant d'étudier, à l'intérieur des zones de transformations athermiques, la variation de reprise de fibres conditionnées au préalable en désorption, lorsque l'on augmente à nouveau peu à peu l'humidité relative pour laquelle l'équilibre a été établi.

Considérons en effet (Fig. 56) une fibre ayant atteint en désorption une reprise r_d à une pression de vapeur p_d, au bout d'un temps défini par le critère conventionnel d'équilibre.

Nous avons vu (§ II.2.1) qu'en augmentant l'humidité relative par paliers, le système eau-fibre considéré n'évoluera pas de l'état (D) initial vers l'état (A), mais rejoint finalement l'isotherme d'absorption complète en un point (B).

Au cours des essais qui vont suivre, nous nous sommes attachés à étudier avec précision ce parcours en faisant croître par petits paliers la pression initiale p_d. Nous avons pu mettre en évidence que l'isotherme de transition $D \rightarrow B$ présente généralement une forme inattendue, fonction de la situation initiale du système eau-fibre dans la zone athermique de désorption.

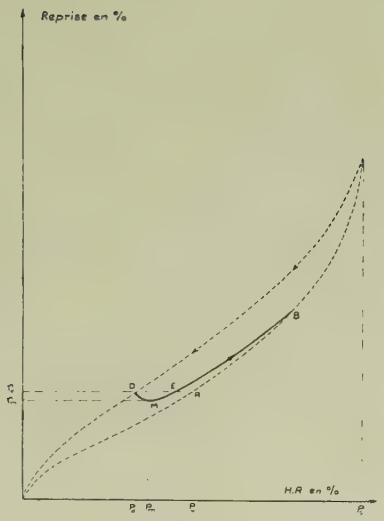


Fig. 56

TABLEAU XXIII

Reprises de transition en absorption à partir d'un état (D) à 33,6 % HR

H.R. en %	Viscose	Fibre Z 54	Fibre BX
33,6	10,76	9,52	8,60
36,8	10,56 *	9,36 *	8,44 *
37,5	10,60 *	9,40 *	8,48 *
40,2	10,84	9,63	8,69
42,0	11,06	9,84	8,88
43,5	11,22	9,99	9,02
45,4	11,45	10,22	9,23
47,8	11,86	10,60	9,58
49,5	12,15	10,87	9,81

* reprise anormalement plus faible que la reprise initiale

a) *Allure de l'isotherme de transition lorsque l'état initial de désorption (D) se situe à 33,6 % d'humidité relative.*

Une première étude de l'isotherme de transition D → B a été réalisée sur des fibres cellulosiques régénérées (viscose classique, fibres polynosiques Z 54 et BX) ayant subi au préalable plusieurs cycles de stabilisation. Ces échantillons ont été amenés en désorption directement de 100 à 33,6 % d'humidité relative, jusqu'à ce que la variation de poids n'excède pas 0,005 % en 24 heures. On remplace alors sucessivement dans l'enceinte de sorption la solution de chlorure de magnésium, qui y maintenait la pression relative de la vapeur d'eau à 33,6 %, par des solutions d'acide sulfurique de densité décroissante [64]. Pour chacune d'elles, on mesure la valeur de la reprise des fibres lorsque les conditions correspondant au critère expérimental d'équilibre sont atteintes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XXIII.

On constate d'abord que, paradoxalement, toutes les fibres *continuent à désorber* de l'eau lorsque l'on augmente l'humidité relative de 33,6 à 36 %. Ce n'est que pour des pressions de vapeur supérieures qu'elles commencent à absorber normalement.

Comme nous l'avons dit au § II.1.1, la densité des solutions d'acide sulfurique varie quelque peu au cours de chaque détermination, du fait que les fibres absorbent ou restituent de très faibles quantités d'eau. C'est pourquoi, par souci d'exactitude, nous avons pris en considération la densité de la solution sulfurique mesurée au moment de l'équilibre pour déterminer les pressions de vapeur correspondantes.

La fig. 57 situe l'isotherme de transition D → B par rapport au cycle de sorption intégrale pour la fibre BX. La fig. 58 permet de comparer la diminution anormale de la reprise entre 33,6 et 36 % HR pour les trois fibres étudiées.

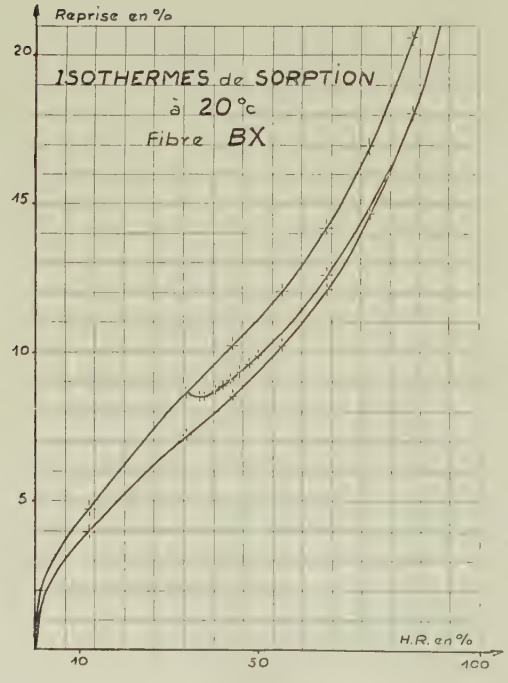


Fig. 57

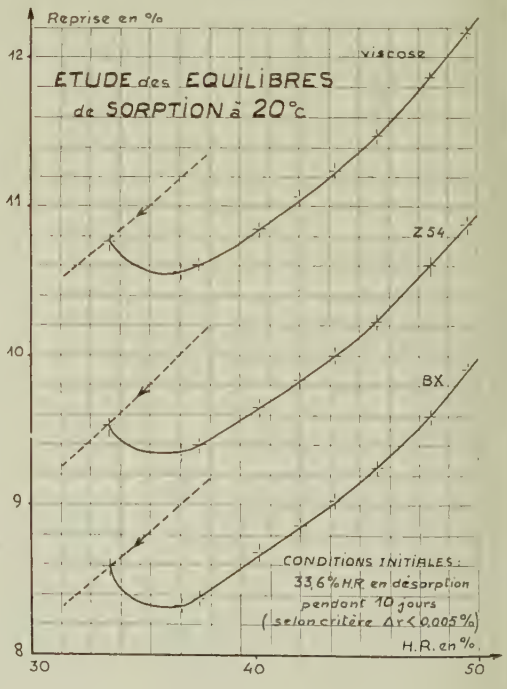


Fig. 58

b) *Allure de l'isotherme de transition $D \rightarrow B$ lorsque l'état initial de désorption (D) se situe à 65 % d'humidité relative.*

A partir de fibres conditionnées en désorption à 65 % HR, nous avons répété la même expérience sur des systèmes eau-cellulose occupant des situations initiales différentes (D) et (D') à pression constante, à l'intérieur de la zone athermique de désorption (II') :

— d'une part, sur des fibres préalablement humidifiées à 100 % HR et placées ensuite à 65 %, jusqu'à ce que la variation du poids humide soit inférieure à 0,005 % en 24 heures, soit pendant 10 jours (état D),

— d'autre part, sur les mêmes fibres, également saturées à 100 % HR, mais ayant désorbé pendant 485 jours dans les même conditions (état D').

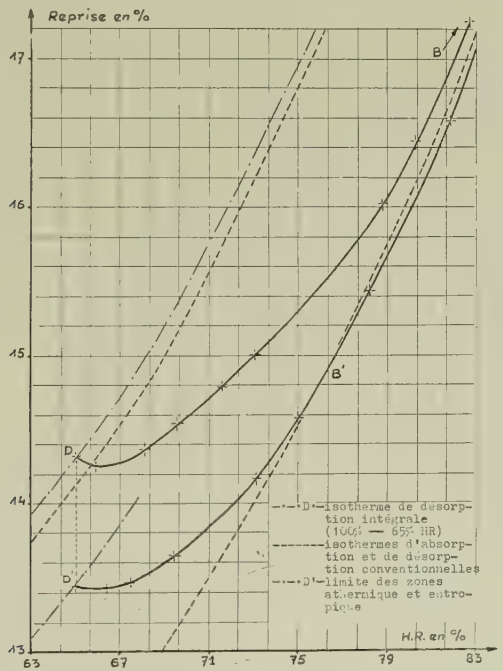


Fig. 59

La fig. 59 illustre les résultats obtenus pour la fibre polynosique BX :

— Dans le premier cas (D), nous avons constaté que la reprise initiale r_d *accusait encore une diminution anormale* pour une augmentation d'humidité relative de 65 à 66,5 %. Toutefois, cette dernière est moins importante que lors de l'essai précédent effectué à des pressions de vapeur plus faibles. Au-delà de 66,5 % HR, la fibre *commence à absorber* normalement de l'eau et l'isotherme de transition rejoint vers 85 % l'isotherme d'absorption obtenue par paliers successifs de 0 à 100 % HR (Voir tableau XIV).

— Dans le second cas (D'), on n'observe plus de diminution initiale de sorption. L'isotherme de transition s'éloigne de (D') d'abord paral-

TABLEAU XXIV

Reprises de transition en absorption à partir d'états (D) et (D') à 65 % HR

H.R. %	Viscose classique		Fibre Z 54		Fibre BX	
	Valeurs de la reprise à l'équilibre					
	selon critère expérimental (D)	à 485 j. (D')	selon critère expérimental (D)	à 485 j. (D')	selon critère expérimental (D)	à 485 j. (D')
65	17,08	16,07	14,88	14,01	14,34	13,45
65,9	16,975 *	—	14,79 *	—	14,26 *	—
66,4	—	16,06	—	14,005	—	13,44
67,6	17,12	16,15	14,94	14,10	14,39	13,62
69,3	17,30	—	15,12	—	14,56	—
69,5	—	16,34	—	14,27	—	13,69
71,2	—	16,565	—	14,50	—	13,90
71,3	17,56	—	15,37	—	14,79	—
72,7	17,855	—	15,66	—	15,05	—
73,2	—	16,90	—	14,84	—	14,19
76	18,56	17,77	16,32	15,645	15,53	14,87
77,9	19,07	—	16,79	—	16,06	—
78,3	—	18,49	—	16,295	—	15,45
79,6	19,54	—	17,23	—	16,45	—
82,0	—	19,925	—	17,57	—	16,57
82,8	20,79	—	18,34	—	17,45	—
85,05	21,79	—	19,23	—	18,24	—
93,2	30,51	—	26,61	—	24,89	—

* reprise anormalement plus faible que la reprise initiale

lèlement à l'abscisse, puis rejoint l'isotherme d'absorption tracée par paliers en un point B', pour une pression de vapeur beaucoup plus faible que dans l'expérience précédente.

Cette observation, dont nous n'avons pas trouvé mention dans la littérature, n'est d'ailleurs pas limitée à l'exemple de la fibre BX que nous venons de donner. En effet, comme le montre le tableau XXIV, la viscose et la Z 54 se comportent, dans les mêmes conditions, d'une façon identique.

La forme de l'isotherme de transition qui matérialise le passage d'un état (D ou D') à un état (B ou B') dépend donc de la position des systèmes eau-cellulose initiaux à l'intérieur de la zone athermique par rapport à l'équilibre vrai.

c) *Cause probable de la diminution initiale de sorption observée sur l'isotherme de transition lorsque les fibres se trouvent au départ dans un état (D).*

Comme nous l'avons constaté précédemment, la vitesse de reprise des fibres étudiées est beaucoup plus faible en désorption qu'en absorption. En considérant uniquement les zones de transformations sans effet thermique qui nous intéressent, on peut expliquer cette différence de la façon suivante :

Lorsque nous avons défini les différentes zones de sorption, nous avons toujours exclu l'énergie développée par le passage de l'eau sorbée, de l'état vapeur à l'état liquide, ou inversement. Il est évident qu'en absorption, la chaleur de condensation de l'eau tend à réchauffer le siège de la réaction et que la vitesse de reprise doit s'en trouver accélérée. Le phénomène inverse se produit en désorption et, par conséquent, le refroidissement consécutif à la chaleur d'évaporation ralentit la vitesse avec laquelle l'eau quitte le polymère.

On peut raisonner d'une façon analogue pour expliquer la diminution de sorption observée au début de l'isotherme de transition, lorsqu'un système eau-fibre se trouvant dans un état (D) et n'ayant pas encore atteint le stade final de son évolution, est placé à humidité relative légèrement supérieure.

Considérons à nouveau la fig. 56 :

Lorsque l'on mesure les chaleurs de mouillage d'une fibre cellulosique parvenue à l'état (D), puis à l'état (M) correspondant au minimum de l'isotherme de transition, on n'observe qu'une différence de quelques centièmes de calorie entre les deux valeurs obtenues. En conséquence, la diminution de reprise correspondante $r_d - r_m$ n'est due qu'à un départ d'eau libre.

D'autre part, nous avons constaté que la vitesse avec laquelle l'eau commence à désorber, quand on augmente par petits paliers la pression partielle p_d, est beaucoup plus grande que celle avec laquelle l'équilibre conventionnel a été atteint au point (D).

On peut donc admettre que les impulsions successives provoquant les accélérations initiales de mise en équilibre, chaque fois qu'on accroît la pression partielle entre p_d et p_m, sont dues au fait que de petites quantités d'eau se condensent effectivement en certains points de la fibre. Le dégagement de chaleur qui en résulte peut servir d'énergie d'activation. En effet, sous l'influence de cette élévation de température, la rigidité de la fibre tend à diminuer et le réseau macromoléculaire momentanément assoupli peut alors exercer la pression nécessaire pour chasser l'eau libre qui se trouve encore en excès, le système étant dans l'état (D).

La diminution de reprise que l'on constate expérimentalement sur le segment DM serait donc la résultante de deux réactions presque simultanées :

— une absorption (ou peut-être une adsorption) relativement faible et due à l'accroissement de pression,

— une désorption consécutive plus importante qui doit correspondre à une réorganisation des chaînes macromoléculaires dans la partie accessible.

Le fait que cette désorption « anormale » disparaisse lorsque la fibre atteint après 16 mois un état d'équilibre (D') définitif (Fig. 59), semble bien indiquer qu'il s'agit, dans le cas que nous venons d'étudier, d'un processus d'accélération de mise en équilibre.

VI — ÉTUDE ANALYTIQUE DES PROCESSUS D'ABSORPTION ET DE DÉSORPTION

Comme l'admettent actuellement la plupart des spécialistes et comme le confirment nos résultats, l'eau qui pénètre dans les fibres au cours de l'absorption s'y répartit sous des formes dont les propriétés sont différentes et dont les proportions sont déterminées par une série d'équilibres. De même, il est actuellement bien établi [76] que, dans les polymères fibreux, les domaines bien organisés ne participent pas à la sorption.

Or, des mesures de reprises et de chaleurs de mouillage ne peuvent fournir que des informations globales sur la façon dont ces processus simultanés se déroulent. Pour étudier comment se répartit l'eau sorbée dans les régions des fibres susceptibles de s'hydrater, il est nécessaire d'abord de faire intervenir un certain nombre d'hypothèses thermodynamiques sur lesquelles doivent se fonder les équilibres envisagés. Sur cette base, il faut ensuite établir une équation $r = f(h)$ dont les constantes vérifient les valeurs expérimentales de la reprise r et de l'humidité relative h, et permettent également le calcul des différentes fractions d'eau sorbée et du taux d'accessibilité du polymère.

De nombreuses tentatives ont déjà été faites dans ce sens. Nous-mêmes avons examiné en détail, dans une précédente publication [77], les principales équations proposées dans la littérature pour représenter les isothermes de sorption. Elles ont donné naissance à trois grands courants de théories qui diffèrent selon la nature des hypothèses formulées pour leur servir de base :

— les théories dans lesquelles la sorption est considérée comme le résultat d'une solution d'eau dans la fibre avec formation d'hydrates,

— les théories dans lesquelles les systèmes eau-fibre sont assimilés à des solutions macromoléculaires,

— les théories où l'on considère l'absorption comme un phénomène physique de condensation en couches monomoléculaires superposées, dont les proportions sont établies sur des données statistiques.

Etant donné que nous disposions d'un ensemble complet et cohérent de résultats expérimentaux, il était tout indiqué de les utiliser pour tester quelques-unes des équations proposées et de là, nous faire sur la nature de l'absorption, une opinion fondée.

VI.1 — Application d'une théorie de solution faisant intervenir la formation d'hydrate.

D'après les faits expérimentaux observés au chapitre V, il faut admettre que, seule, une fraction de l'eau sorbée est capable de se fixer sur les groupes sorbants du polymère avec un dégagement de chaleur important et que le reste s'absorbe sous une forme comparable à celle de l'eau liquide. On peut donc considérer la fraction accessible comme une solution de polymère partiellement hydraté dans l'eau, tenant en

suspension des particules inaccessibles constituées par les domaines bien organisés. D'après la thermodynamique, les proportions des constituants d'un tel système sont déterminées par deux équilibres : le premier entre la phase vapeur et la phase liquide, le second entre l'eau libre et l'eau liée.

Il revient à HAILWOOD et HORROBIN [78] le mérite d'avoir élaboré les premiers une telle théorie et d'avoir proposé une relation entre la reprise des fibres et l'humidité relative, dont les constantes permettent de calculer chaque fraction d'eau sorbée ainsi que l'importance des régions accessibles. Dans le cas d'un monohydrate, cette équation est la suivante :

$$\frac{rM}{1800} = \frac{\alpha h}{1 - \alpha h} + \frac{\alpha \beta h}{1 + \alpha \beta h} \qquad \text{(VI.1)}$$

dans laquelle les constantes α et β sont données par les relations d'équilibre ci-après :

$\alpha = \dfrac{a'}{100a}$ avec { a : activité de l'eau dans la phase vapeur ; a' : activité de l'eau dans la phase liquide

et

$\beta = \dfrac{x_1}{x_o . a'}$ avec { x_1 : activité du polymère hydraté ; x_o : activité de la fraction de polymère accessible, susceptible de s'hydrater

En pratique, on assimile les concentrations aux activités. D'autre part, dans l'équation (VI.1), M représente la masse de la portion de chaîne de polymère capable de fixer une molécule d'eau. Lorsque l'on connaît le poids moléculaire m d'un motif de répétition du polymère constituant la fibre et si l'on admet que, pour une substance parfaitement amorphe M = m, on peut calculer la fraction accessible à la vapeur d'eau, A en % :

$$A = \frac{m}{M} \cdot 100 \qquad \text{(VI.2)}$$

Remarquons enfin que l'équation (VI.1) permet de calculer facilement les fractions d'eau libre r_1 et d'eau liée r_2 correspondant à une reprise totale r. En effet :

$$r_1 = \frac{\alpha h}{1 - \alpha h} \cdot \frac{1800}{M} \qquad \text{(VI.3)}$$

$$r_2 = \frac{\alpha \beta h}{1 + \alpha \beta h} \cdot \frac{1800}{M} \qquad \text{(VI.4)}$$

VI.1.1 — Comparaison des reprises calculées à l'aide de l'équation de Hailwood et Horrobin et des reprises expérimentales correspondant au critère conventionnel d'équilibre.

Pour faciliter les calculs, l'équation (VI.1) doit être transformée de la façon suivante :

$$\frac{h}{r} = A + Bh - Ch^2 \qquad \text{(VI.5)}$$

dans laquelle :

$$A = \frac{M}{1800\ \alpha\ (1 + \beta)} \qquad B = \frac{M\ (\beta - 1)}{1800\ (1 + \beta)} \qquad C = \frac{\alpha\ \beta\ M}{1800\ (1 + \beta)}$$

Le calcul des coefficients A, B et C peut être effectué en appliquant, soit la méthode des déterminants, soit celle des moindres carrés aux différentes valeurs de h et de r obtenues expérimentalement. Les relations secondaires ci-dessus permettent alors d'exprimer les constantes α, β et M.

Comme le montre le tableau XXV, l'équation (VI.5) fournit des valeurs de reprise qui concordent parfaitement avec celles que nous avons déterminées selon le critère conventionnel d'équilibre établi au § III.2.2 pour les fibres que nous avons étudiées. Au-delà de 85 % d'humidité relative, on doit noter cependant qu'il existe un écart systématique entre les reprises expérimentales et calculées. Cette différence augmente à mesure que l'on s'approche des conditions correspondant à la vapeur saturante. Dans cette région des isothermes, il apparaît, en effet, des phénomènes d'absorption capillaire dont la relation (VI.1) ne tient pas compte. Il est donc normal qu'elle conduise à des valeurs de r inférieures à celles que l'on mesure effectivement.

Les constantes α, β et M obtenues pour les équations des différentes isothermes établies, ainsi que les pourcentages correspondants de polymère accessible, sont rassemblés dans le tableau XXVI. Ces valeurs peuvent être discutées à partir des résultats de l'étude faite au § V.3.2 sur la lente variation de la reprise, au-delà des équilibres conventionnels. En absorption, en effet, on peut estimer que les coefficients α, β et M représentent pratiquement des constantes d'équilibre, car nous avons montré que les reprises mesurées pour établir les isothermes sont très proches de celles de l'équilibre vrai. Toutefois, en désorption, s'il en est encore de même pour les polyamides et le polyester, les constantes α, β et M calculées pour les fibres cellulosiques et sans doute pour les vinylals ne représentent que des approximations. L'évaluation de r_1 à partir de la relation (VI.3) doit conduire dans ce cas à une quantité d'eau libre un peu trop élevée par rapport à celle qui correspond à l'équilibre vrai.

A titre d'exemple, nous avons calculé r_1 et r_2 à différentes humidités relatives, sur quelques isothermes d'absorption. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau XXVII. La fig. 60 permet, dans le cas de la fibre Z 54, de suivre comment varient l'une et l'autre des deux fractions d'eau, en fonction de la reprise totale ou de l'humidité relative. On remarquera qu'à 60 % HR environ, r_2 a presque atteint sa valeur maximale et qu'au-delà, la majeure partie de l'eau que la fibre absorbera encore sera constituée par de l'eau libre.

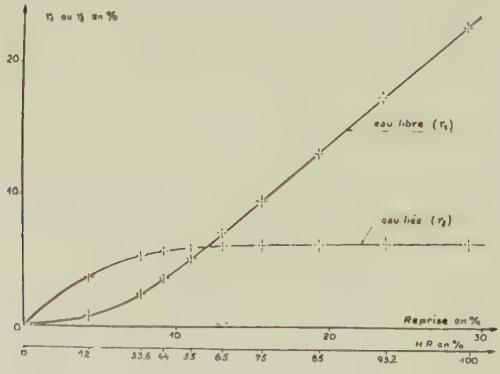


Fig. 60

TABLEAU XXVI

Récapitulatif des constantes α, β et M

Nature des fibres	Absorption				Désorption			
	$\alpha_a \times 10^{-3}$	β_a	M_a	A_a en %	$\alpha_d \times 10^{-3}$	β_d	M_d	A_d en %
Viscose	7,669	11,09	225,3	71,90	7,431	12,92	189,9	85,30
Fibre Z 54	7,612	11,55	252,8	64,08	7,374	13,07	216,6	74,79
Fibre BX	7,612	10,85	271,1	59,76	7,457	12,36	229,5	70,59
Acétate	7,928	2,69	440,2	59,75	9,093	1,75	366,8	71,70
Triacétate	7,406	1,63	594,5	48,44	7,516	1,40	472,7	60,93
Coton	7,551	10,43	408,4	39,65	7,630	10,49	335,1	45,63
α-cellulose I	7,723	9,10	458	35,37	7,950	8,49	392	41,33
α-cellulose II	8,062	9,94	343	47,23	7,956	9,94	276	58,70
Vinylal FHJ (1,4 d.)	7,412	3,00	544	12,7 (8,4) *	6,280	2,11	314	22,0 (14,7) *
Vinylal FHP	7,711	2,69	621	11,1 (7,4) *				
Vinylal FSJ	7,604	3,35	596	11,6 (7,7) *	5,490	1,84	261	26,4 (17,6) *
Vinylal FSMJ	6,786	3,90	520	8,5				
Polyamide 6-6	7,424	4,27	610,6	18,51	7,553	5,59	635,2	17,79
Polyamide 6	7,891	3,68	674,7	16,75	8,075	4,15	680,9	16,57
Polyamide 11	5,563	7,35	1962,4	9,63	5,357	10,50	1810,8	10,44
Polyester	6,648	6,66	4016,7	2,39	6,177	5,50	3416,2	2,81
Laine	6,969	8,38	196,5	62,09	6,475	10,70	167,7	72,75

Note : Pour les vinylals FHJ, FHP et FSJ, les % de matières accessibles sont calculés pour un taux de formalysation de 30 %. Les valeurs marquées d'un astérisque correspondent à m = 46, les autres à m = 69.

TABLEAU XXVII

Valeurs de r_1 et de r_2 calculées à l'aide des relations (VI.3) et (VI.4)

Nature des fibres	HR = 12 %		HR = 33 %		HR = 65 %		HR = 85 %	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Viscose	0,81	4,03	2,77	5,91	7,94	6,77	14,96	7,00
Fibre Z 54	0,71	3,65	2,45	5,31	6,97	6,08	13,05	6,31
Fibre BX	0,66	3,31	2,28	4,88	6,50	5,58	12,17	5,80
Coton	0,44	2,14	1,50	3,20	4,25	3,70	7,90	3,84
Acétate	0,43	0,83	1,48	1,71	4,35	2,37	8,45	2,61
Triacétate	0,30	0,38	1,00	0,88	2,81	1,33	5,15	1,52
Polyamide 6-6	0,29	0,81	0,98	1,52	2,75	1,98	5,04	2,14
Polyamide 6	0,28	0,70	0,96	1,36	2,81	1,85	5,44	2,08
Polyamide 11	0,07	0,30	0,21	0,53	0,52	0,67	0,82	0,71
Polyester	0,04	0,155	0,13	0,26	0,34	0,335	0,58	0,35

TABLEAU XXVIII

Relation entre la proportion de matière accessible et la reprise à 65 % HR

Fibres	Absorption			Désorption		
	A %	r	$\frac{A}{r}$	A %	r	$\frac{A}{r}$
Viscose	71,9	14,77	4,86	85,3	17,05	4,98
Fibre Z 54	64,1	13,04	4,91	74,8	14,85	5,05
Fibre BX	59,8	12,11	4,93	70,6	14,16	4,98
Coton	39,7	7,98	4,96	45,6	9,28	4,91
α-cellulose I	35,8	7,21	4,90	41,3	8,75	4,72
α-cellulose II	47,2	10,28	4,60	58,7	12,52	4,68

VI.1.2 — Discussion et vérification des hypothèses de Hailwood et Horrobin.

Lorsque ces auteurs proposèrent leur théorie, plusieurs spécialistes de la sorption formulèrent un certain nombre de critiques au cours de la discussion qui suivit leur exposé [79]. Il leur fut en particulier objecté que la fraction d'eau liée r_2, déterminée par la relation (VI.4), n'était pas en accord avec la variation de la chaleur différentielle de mouillage observée en fonction de la reprise. Or, Hailwood et Horrobin n'avaient vérifié leurs hypothèses que sur des valeurs expérimentales de sorption relevées dans la littérature et ne disposaient pas des données calorimétriques nécessaires pour répondre à cette objection. Leur tentative fut donc quelque peu oubliée. En effet, dans les années qui suivirent, peu de chercheurs essayèrent d'appliquer l'équation de Hailwood et Horrobin à leurs résultats et les travaux de Nicholls et Speakman [79] sont pratiquement les seuls que l'on puisse citer en ce qui concerne les fibres. A ce propos, il est intéressant de noter que les fractions accessibles qu'ils ont calculées sur laine Mérinos coïncident à moins de 1 % avec celles que nous avons évaluées dans cette étude, pour des échantillons de même provenance.

En nous basant sur les résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail, il nous a paru possible de préciser dans quelle mesure la théorie de Hailwood et Horrobin pouvait être vérifiée.

a) *Relation entre la proportion de matière accessible et la reprise à 65 % HR de fibres de même nature mais de structure différente.*

Mann et Marrinan [80], Valentine [81] et Jeffries [82] ont montré qu'il était possible de déterminer la fraction des fibres cellulosiques accessible à la vapeur d'eau, par mesure spectrographique dans l'infrarouge, du taux d'échange $-OH \rightarrow -OD$ après absorption d'oxyde de deutérium. Ces auteurs ont également prouvé qu'il existe une relation linéaire entre l'accessibilité ainsi obtenue et la reprise à 60-65 % HR des différents échantillons.

Nous avons pu vérifier que la fraction accessible, calculée selon Hailwood et Horrobin, permet d'obtenir une relation identique. En effet, comme le montrent le tableau XXVIII et la fig. 61, le rapport entre la proportion de matière accessible, A %, donnée par l'équation (VI.2) et la reprise r mesurée à 65 % HR — région des isothermes où n'intervient pas de phénomène capillaire — est constant en absorption et désorption pour les fibres cellulosiques.

Il est également intéressant de constater que ces deux méthodes totalement différentes donnent des résultats concordants. Ainsi, Jeffries propose des fractions accessibles de 71 % pour la viscose classique et 42 % pour le coton, alors que nous avons obtenu respectivement 71,9 et 39,7 % pour des échantilons de même type.

b) *Comparaison des proportions de matière accessible calculées à partir de l'équation de* Hailwood *et* Horrobin *et des quantités de matière « amorphe » correspondantes déterminées aux rayons X.*

Lefebvre, Lude et Larticle [83] ont récemment déterminé par étude aux rayons X le pourcentage de matière « amorphe » que contenaient des fibres polynosiques Z 54 et BX, de structure très voisine de celle des échantillons de même type que nous avons utilisés. Ils ont obtenu 61 % pour la fibre Z 54 et 64 % pour la fibre BX. En comparant chacune de ces valeurs au pourcentage de matière accessible qui lui correspond dans le tableau XXVI, on peut constater que les différences n'excèdent pas 3 à 4 %.

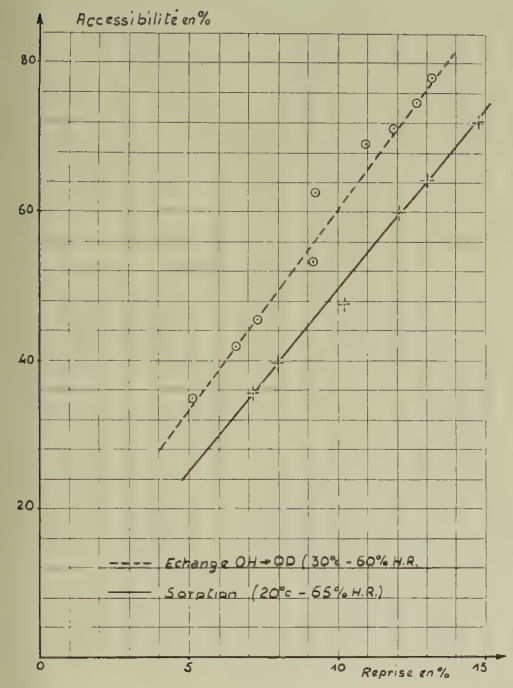


Fig. 61

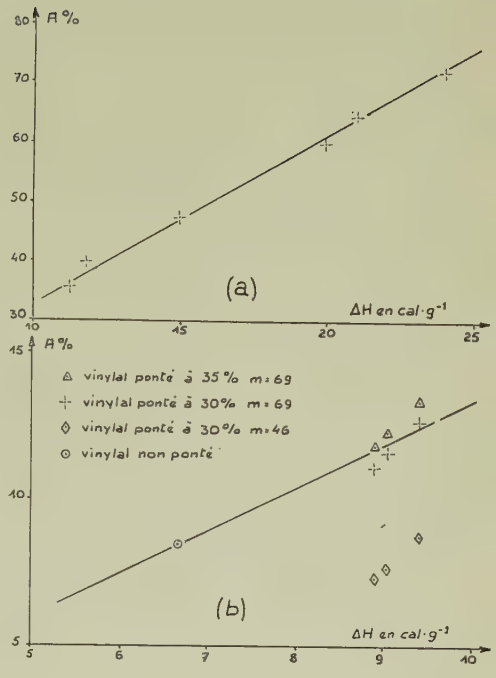


Fig. 62

c) *Relation entre la proportion de matière accessible obtenue à l'aide de la relation (VI.2) et la chaleur intégrale de mouillage de fibres de même nature mais de structure différente.*

Cas des fibres cellulosiques.

En portant sur un graphique les valeurs des chaleurs intégrales de mouillage ΔH des fibres cellulosiques, déterminées au § V.2.1 en fonction des accessibilités A % correspondantes notées dans le tableau XXVI, on obtient également une relation linéaire (Fig. 62-a). Ce résultat est important. En effet, cette droite passe pratiquement par l'origine. Il semble donc qu'il soit correct de supposer, comme nous l'avons fait initialement, que l'eau se répartit dans une cellulose entièrement accessible, à raison d'une molécule par reste anhydroglucose.

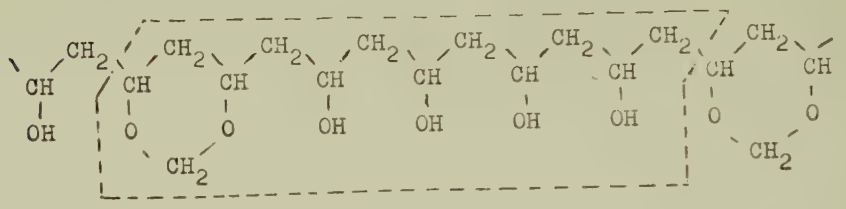
Cas des fibres d'alcool polyvinylique.

Dans le cas du vinylal FSMJ non traité au formol, il ne fait aucun doute qu'il faudra, pour calculer son accessibilité, prendre m égal à 44, poids moléculaire du motif de répétition

$$-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-$$

Mais dans celui des types FHJ, FHP, FSJ, pontés au formol à un taux d'environ 30 %, on peut admettre que l'eau liée se fixe, soit uniquement sur les radicaux hydroxylés, soit en même temps sur les oxygènes acétals. Il faudra donc choisir m égal à 69 dans la première hypothèse,

et égal à 46 dans la seconde. On peut ainsi calculer deux fractions accessibles différentes pour chaque échantillon (Tableau XXVI).



$$\text{avec } 6\ H_2O \qquad m = \frac{276}{6} = 46$$

$$\text{avec } 4\ H_2O \qquad m = \frac{276}{4} = 69$$

Or, comme le montre la fig. 62-b, seules les valeurs de m = 44 pour le vinylal FSMJ et m = 69 pour les trois autres types permettent d'obtenir une relation linéaire entre les taux d'accessibilité calculés à l'aide de la relation (VI.2) et les chaleurs intégrales de mouillage mesurées au § V.2.1. Il est donc probable que l'eau ne se fixe avec un dégagement de chaleur important que sur les radicaux hydroxylés disponibles.

Remarque.

Le taux exact de formalysation de ces différents types de vinylals est encore considéré par les producteurs comme confidentiel. Il en est de même de la méthode utilisée pour le déterminer. Néanmoins, de l'avis des spécialistes, on peut admettre qu'il est compris entre 30 et 35 %. Le calcul précédent, effectué pour un taux de 30 %, a été également exécuté pour la limite supérieure de 35 %. Comme on peut s'en rendre compte sur la fig. 62-b, il ne semble pas que la zone d'incertitude qui en résulte soit susceptible de modifier les conclusions précédentes.

d) *Relation entre la quantité d'eau liée fournie par la relation (VI.4) et la chaleur de mouillage des fibres de viscose, Z 54 et BX, préalablement conditionnées en absorption à différentes humidités relatives.*

Soit :

μ la quantité d'eau libre exprimée en moles par kg de polymère sec et correspondant à la fraction r_1 obtenue par la relation (VI.3),

ν la quantité d'eau liée exprimée dans les mêmes unités et représentant la fraction d'eau liée r_2 donnée par la relation (VI.4),

n la quantité totale d'eau absorbée, exprimée en moles par kg de fibre anhydre, telle que $n = \mu + \nu$,

ΔH_n la quantité de chaleur exprimée en kilocalories par kg de polymère, dégagée lors de l'immersion dans l'eau d'une fibre préalablement conditionnée dans une atmosphère définie où elle a absorbé une quantité d'eau égale à n.

En admettant que, seule, la formation de l'hydrate est à l'origine des effets thermiques enregistrés au cours de la sorption, la relation

$$\cdot\ \Delta H_n = f(\nu)$$

devrait être entièrement linéaire.

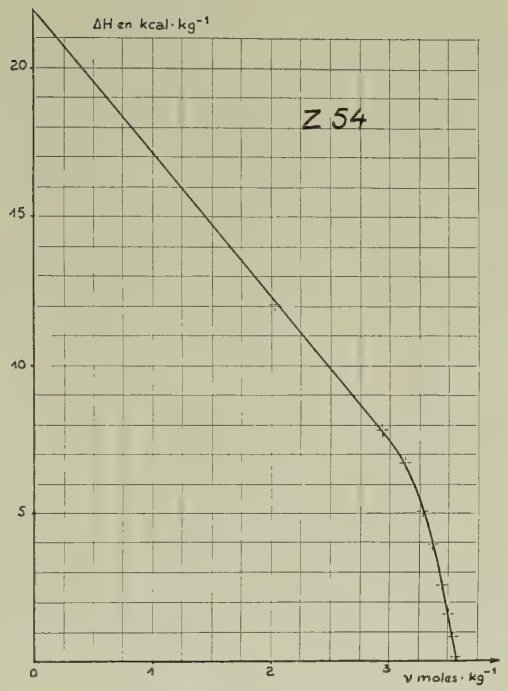
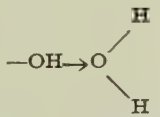


Fig. 63

Or, comme le montre la fig. 63, dans le cas de la fibre Z 54, elle ne l'est que pour un domaine d'humidité relative restreint. En effet, au-delà d'une limite correspondant sur l'isotherme de sorption au point d'inflexion de la sigmoïde, la pente $\Delta H_n/\Delta \nu$ s'accroît considérablement. En comparant les fig. 60 et 63, on peut également observer que la relation ci-dessus reste linéaire tant que la majeure partie de l'eau sorbée se fixe à l'état d'hydrate, mais cesse de l'être dès que l'eau libre commence à s'accumuler dans la fibre. La fraction molaire d'eau sorbée μ est donc également responsable d'une partie des effets thermiques constatés, en particulier dans le domaine des humidités relatives moyennes et élevées. Nous avons vérifié que l'on obtient des relations identiques entre ΔH_n et ν dans le cas de la viscose et de la fibre BX.

La mesure de la pente $\Delta H_n/\Delta \nu$ dans la partie rectiligne de la courbe permet d'évaluer la chaleur de formation Q de l'hydrate, correspondant à la formation d'une liaison



En prenant pour chaleurs intégrales de mouillage des fibres de viscose, Z 54 et BX, celles que nous avons obtenues après dessiccation sous vide poussé de ces échantillons (Tableau XIII), on trouve une valeur moyenne de 5,0 Kcal.mole^{-1}, soit 15,3 kilocalories par molécule d'eau fixée, considérée initialement à l'état gazeux. En effet, la détermination de la pente $\Delta H_n/\Delta \nu$ donne :

4,9 Kcal.mole^{-1} pour la viscose
4,9 » » » » fibre Z 54
5,3 » » » » » BX

soit respectivement 15,2 - 15,2 et 15,6 Kcal. $mole^{-1}$ en tenant compte de la chaleur de condensation. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de GREYSON et LEVI [68] (14,5 à 15,8 Kcal. $mole^{-1}$) pour des celluloses différemment gonflées par déplacement de solvants successifs. Cette remarque est d'autant plus importante que les valeurs proposées par ces auteurs ont été obtenues par une méthode qui ne fait appel à aucune hypothèse de répartition de l'eau sorbée et qui consiste à prendre pour énergie de formation de la liaison hydrogène la pente de la droite $\Delta H_n/\Delta n$ quand $n \rightarrow o$.

Il reste cependant étonnant qu'une telle théorie, qui ignore la nature macromoléculaire des polymères fibreux, soit vérifiée d'une façon satisfaisante à partir des résultats expérimentaux. Toutefois, on peut estimer que l'importance de la constitution de la fibre disparaît complètement devant celle de la formation de l'hydrate.

VI.2 — THÉORIES DANS LESQUELLES LES SYTÈMES EAU-FIBRE SONT ASSIMILÉS A DES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES.

D'autres auteurs ont tenté de mettre l'accent sur le fait que la nature constitutive des fibres est macromoléculaire, plutôt que sur la formation de l'hydrate. Pour cela, ils ont appliqué au cas de l'absorption les conceptions fondamentales de FLORY-HUGGINS [84]. Mais il est connu que le succès de telles tentatives reste limité au cas des systèmes où la solvatation est inexistante, ce qui n'est pas celui des fibres. Sur la base des travaux de ROWEN et SIMHA [85], TORU KAWAI [86] a proposé pour représenter les isothermes de sorption des fibres cellulosiques, l'équation suivante :

$$\ln x = \ln (1 - v) + v + \chi v^2 + (1/z)\, v^{1/3}$$

dans laquelle :

- x est la pression relative de la vapeur d'eau,
- v la fraction en volume des domaines accessibles,
- χ un coefficient d'interaction entre les molécules d'eau et les groupes sorbants du polymère,
- z le rapport molaire des volumes du polymère non accessible et de l'eau sorbée

Mais il a également montré que le facteur d'interaction varie avec le taux d'accessibilité des matériaux textiles utilisés, ce qui montre bien l'importance réelle de la solvatation.

VI.3 — APPLICATION D'UNE THÉORIE PHYSIQUE DE L'ABSORPTION. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC CEUX AUXQUELS ABOUTISSENT LES HYPOTHÈSES DE HAILWOOD ET HORROBIN.

En 1938, BRUNAUER, EMMETT et TELLER [87] proposèrent une théorie de l'absorption des gaz par les corps poreux, basée sur l'hypothèse formulée par LANGMUIR [88] dans le cas des substances solides et homogènes. Ce dernier suppose, en effet, que l'adsorption de composés gazeux en une couche monomoléculaire sur une surface uniforme — celle d'un métal par exemple — résulte d'un équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et désorbées par unité de temps. Cet équilibre, fonction de la pression du gaz, est régi par les lois de la thermodynamique statique. BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont généralisé cette hypothèse dans le cas des corps poreux qui présentent une surface interne importante par rapport à leur surface apparente. Ils admettent qu'à l'intérieur de solides hétérogènes, l'absorption peut se poursuivre en couches monomo-

léculaires superposées jusqu'à remplissage complet des espaces disponibles. Chaque couche est liée à la précédente par des forces décroissantes de la première à la dernière, elle-même en équilibre avec la vapeur qui la recouvre.

Pour que la théorie BET soit applicable, il faut que le système envisagé réunisse trois conditions :

a) Interactions faibles entre la surface sorbante et le gaz absorbé, ce qui exclut toutes liaisons chimiques,

b) Possibilité de formation d'un nombre infini de couches,

c) Indéformabilité du support, ce qui suppose que la surface interne reste constante au cours de la sorption.

L'équation représentant les isothermes s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{p_o}{v_o(p_s - p_o)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p_o}{p_s} \qquad \text{(VI.6)}$$

dans laquelle :

p_o est la pression relative de vapeur considérée, à t° cte,

p_s la pression de vapeur saturante correspondante,

v_o le volume gazeux de l'eau absorbée à la pression p_o,

v_m le volume gazeux maximum absorbable en première couche,

c une constante, liée à la chaleur nette de sorption E_1 entre la vapeur et le support, par une relation secondaire :

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \qquad \text{(VI.7)}$$

E_L étant la chaleur de formation pour toutes les autres couches et que, pour simplifier, on suppose égale à celle de la chaleur de condensation de l'eau.

Bien que les caractéristiques structurales des fibres textiles soient très différentes des substances pour lesquelles cette théorie a été initialement proposée, un grand nombre de spécialistes, tels que Greyson et Levi [68], Meyer et Mark [89], Grojean et Hess [90], Odincow [91], Kargin et ses collaborateurs [92] ont tenté de l'appliquer au cas des matériaux fibreux.

Nous avons essayé, pour notre part, de comparer les résultats que fournit l'équation BET, à ceux que nous avons obtenus en appliquant la théorie de Hailwood et Horrobin.

VI.3.1 — Application de la théorie BET aux fibres de viscose, de Z 54 et de BX.

Si la relation (VI.6) vérifie les données expérimentales qui ont servi à établir les isothermes de sorption, on doit obtenir une relation linéaire entre

$$\frac{p_o}{v_o(p_s - p_o)} \quad \text{et} \quad \frac{p_o}{p_s}$$

Or, nous avons pu constater dans le cas des matériaux textiles, et plus particulièrement celui des fibres de viscose, Z 54 et BX, que l'on obtient une courbe qui comporte bien une partie rectiligne pour les valeurs de p_o/p_s inférieures à 0,2 ou 0,3, mais qui s'écarte au-delà assez rapidement de la droite attendue. Il est remarquable que cette limite coïncide également avec le début du gonflement de la fibre, provoqué par la pénétration de l'eau sorbée, comme l'a observé Collins [93]. Toutefois, on peut estimer, dans le cadre des hypothèses BET, qu'à ce stade la première couche monomoléculaire prévue par la théorie est entièrement formée.

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_m c}$ et du coefficient angulaire $\frac{c-1}{v_m c}$, fournies par la relation (VI.6), permettent de déterminer :

— le volume v_m d'eau fixée en première couche et, connaissant l'épaisseur de cette couche — soit 3 Å [93] — la surface interne S du polymère offerte à la sorption,

— la constante calorimétrique c et, à l'aide de la relation (VI.7), la chaleur molaire de formation de cette couche, $E_1 - E_L$.

Nous avons obtenu pour les trois fibres précitées, après avoir réduit le volume v_m à l'état liquide, les valeurs de v_m, S et $E_1 - E_L$ qui sont portées dans le tableau XXIX.

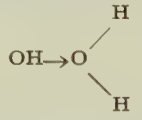
TABLEAU XXIX

Types de fibres	v_m $m^3 . g^{-1}$	S $m^2 . g^{-1}$	$E_1 - E_L$ Kcal . mole^{-1}
Viscose classique	$6{,}70 . 10^{-8}$	228	1,45
Fibre Z 54	$5{,}95 . 10^{-8}$	198	1,49
Fibre BX	$5{,}54 . 10^{-8}$	185	1,46

Ces résultats permettent de faire les observations suivantes :

— Les surfaces internes S, ainsi évaluées, sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par absorption d'azote [68] ou d'hexane [92]. En effet, d'après la littérature, ces deux méthodes fournissent des valeurs de l'ordre de 4 à 9 $m^2.g^{-1}$. Toutefois, en opérant sur des fibres préalablement gonflées à l'eau ou par un traitement chimique légèrement alcalin, et en stabilisant, suivant la méthode de STAUDINGER, cette structure artificiellement créée, GREYSON et LEVI signalent avoir obtenu, par absorption d'azote, des chiffres environ trente-cinq fois supérieurs. Il est donc évident que la surface interne offerte à l'absorption augmente à mesure que l'eau pénètre dans la fibre. Les valeurs de S fournies dans ce cas par l'équation BET, n'ont par conséquent qu'une signification physique relative.

— D'autre part, une énergie de 1,5 Kcal.mole^{-1} n'est pas acceptable pour représenter la formation d'une liaison hydrogène



Les conditions préalables (a) et (c) énumérées au début de ce paragraphe ne sont donc pas réunies pour pouvoir appliquer la théorie BET au cas de l'absorption de vapeur d'eau par les matériaux cellulosiques. Il doit en être de même pour tous les systèmes eau-fibre qui se déforment au cours de l'absorption et pour lesquels on note des interactions importantes entre les groupes sorbants du polymère et l'eau sorbée.

∴

Le bilan de cette étude comparative entre les deux théories reste de toute évidence en faveur de celle de Hailwood et Horrobin. En effet, les résultats fondamentaux qu'elle permet d'obtenir : taux d'accessibilité de la fibre et énergie d'interaction entre l'eau liée et le polymère, sont en accord avec ceux que fournissent des méthodes d'investigation différentes. De plus, la relation proposée par ces auteurs vérifie les valeurs expérimentales de la reprise, dans un domaine d'humidité relative beaucoup plus étendu que ne le fait l'équation BET. On peut donc estimer qu'il est plus rationnel de considérer l'absorption comme un phénomène de mise en solution d'eau dans la fibre, plutôt qu'un processus de condensation en couches monomoléculaires superposées.

VII — ÉTUDE DES DOMAINES CAPILLAIRES. HYPOTHÈSE D'UNE PRESSION INTERNE DANS LA FIBRE

Pour que l'hypothèse d'une solution d'eau dans la fibre puisse être considérée comme valable dans le cas de l'absorption, il est toutefois nécessaire d'étudier plus particulièrement deux points importants relatifs à la théorie de Hailwood et Horrobin sur lesquels on est en droit de formuler quelques réserves. Ce sont :

a) La raison pour laquelle il existe, aux humidités relatives supérieures à 80-85 %, un écart systématique entre les valeurs expérimentales de la reprise et les valeurs calculées correspondantes.

b) L'origine de la chaleur de sorption considérable, observée aux humidités relatives moyennes et élevées, que l'on ne peut pas attribuer à la formation de l'hydrate.

Nous montrerons au cours de ce chapitre comment les imperfections géométriques des fibres et la façon dont réagit, au cours de la sorption, le réseau macromoléculaire qui les constitue, peuvent être rendues responsables de ces divergences.

VII.1 — Etude des domaines capillaires susceptibles de se remplir aux humidités relatives élevées.

Il est probable qu'à l'échelon macromoléculaire, les fibres textiles se présentent, à l'état anhydre, comme des matériaux relativement compacts. En effet, pour les fibres cellulosiques, par exemple, la spectrographie infra-rouge montre qu'en l'absence d'eau, les groupes — OH sont pratiquement tous associés. Toutefois, il a été constaté [92] par absorption d'azote à basse température que la surface interne de fibres de viscose, à l'état sec, est environ trente fois plus grande que celle de leur enveloppe extérieure. Les fibres textiles doivent donc comporter, à l'échelon de leur macrostructure, des espaces capillaires de dimensions très variables, dont les plus importants peuvent être d'ailleurs observés en microscopie classique.

D'autre part, la disposition imbriquée des fibrilles et leur réunion en faisceaux favorisent certainement, dans les zones interfibrillaires, des amorces de fissuration susceptibles de se propager à mesure que l'eau pénètre dans la fibre. Le réseau des failles et capillaires qui en résulte ainsi que les vacuoles existant déjà à l'état anhydre, peuvent alors se remplir suivant leurs dimensions, à des humidités relatives élevées plus ou moins proches de la pression de vapeur saturante. La masse liquide, absorbée dans ces canaux par condensation capillaire,

ne peut vraisemblablement pas être considérée comme de l'eau en solution dans le polymère. Il est donc normal qu'à partir de 80-85 % HR, les reprises calculées selon HAILWOOD et HORROBIN soient plus faibles que les reprises effectivement mesurées.

D'autre part, les groupes sorbants du polymère présents sur sa surface peuvent contribuer, aux humidités relatives élevées, à la formation d'un film d'eau continu, susceptible de recouvrir non seulement la surface extérieure A de la fibre, mais aussi les parois intérieures S des failles et capillaires non encore remplis à la pression à laquelle s'est effectué le conditionnement. Au moment de l'immersion de l'échantillon, la disparition de l'énergie interfaciale accumulée dans ce film se traduit par des effets thermiques ΔH_a et ΔH_s dont il convient d'étudier l'importance pour évaluer celui qui correspond effectivement à la solvatation.

VII.1.1 — Calcul de la chaleur de mouillage ΔH_i de la surface interne des capillaires remplis aux humidités relatives élevées.

Soit dV_i le volume des capillaires supposés cylindriques qui se remplissent lorsque la pression relative croît de p_i à p'_i, tel que

$$p'_i = p_i + dp.$$

Soit ρ_i leur rayon et l_i leur longueur, valeurs considérées comme constantes dans ce petit intervalle dp.

Leur surface latérale sera :

$$dS_i = 2\pi\rho_i l_i$$

En admettant qu'à la pression p_i, les parois intérieures de cette catégorie de capillaires sont déjà recouvertes d'une couche d'eau continue, l'effet thermique $d(\Delta H_s)$ correspondant à la disparition d'une interface eau-vapeur de surface dS_i sera égal à :

$$d(\Delta H_s) = 2\sigma\pi\rho_i l_i$$

σ étant la tension superficielle de l'eau.

Par conséquent, la chaleur totale dégagée par le mouillage de la surface interne de tous les capillaires susceptibles de se remplir de la pression p_o à la pression saturante p_s, sera :

$$\Delta H_s = \sum_{p_o}^{p_s} d(\Delta H_s) = 2\sigma \sum_{p_o}^{p_s} \frac{dV_i}{\rho_i} \qquad \text{(VII.1)}$$

a) *Détermination de* dV_i *et* ρ_i *dans le cas des fibres cellulosiques.*

En considérant que l'écart $r_e - r_c$, existant au-delà de 80-85 % HR entre les reprises expérimentales et les reprises calculées, correspond au volume d'eau V_i qui s'accumule dans les espaces capillaires, on peut opérer de la façon suivante pour étudier dV_i et ρ_i.

On décompose d'abord le domaine de pressions relatives compris entre 0,80-0,85 et 1, en petits intervalles dp, tels que dp = 0,02.

A partir des isothermes expérimentales et des isothermes calculées, on détermine ensuite graphiquement les différences moyennes, $r_e - r_c$, supposées constantes dans chaque intervalle considéré. On obtient ainsi les valeurs de dV_i.

Par ailleurs, les rayons moyens ρ_i des capillaires correspondant à chaque accroissement de pression dp, peuvent être calculés par l'équation suivante [77, 50] :

$$\rho_i = -\frac{2M\sigma}{RT\,d} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_i + p'_i}{2}}$$

dans laquelle :

M est la masse moléculaire de l'eau,
σ sa tension superficielle,
d sa densité,
R la constante des gaz parfaits,
T la température absolue.

On peut alors comparer, comme le montre le tableau XXX, les volumes dV_i des capillaires remplis dans chaque intervalle de pression, en fonction des différents rayons ρ_i calculés.

TABLEAU XXX

Comparaison des volumes des capillaires de rayon croissant se remplissant aux différentes pressions relatives entre 0,80 et 1

Intervalles de pression relative dp	ρ_i en Å	Viscose	Fibre Z 54	Fibre BX	α-cellulose I	α-cellulose II st
		dV_i en $cm^3 . kg^{-1}$				
0,80-0,82	51	0	0	0	2,5	1,5
0,82-0,84	58	0	0	0	3	1,5
0,84-0,86	67	0	0	0	4	2
0,86-0,88	78	4	3	4	6	4
0,88-0,90	93	7	4	5	8	6
0,90-0,92	115	7	4	6	12	11
0,92-0,94	149	8	5	7	20	22
0,94-0,96	211	11	6	9	35	48
0,96-0,98	354	20	8	15	51	71
0,98-1,00	1075	97	49	43	65	92

On remarquera notamment :

— que la viscose classique contient une proportion de gros capillaires plus importante que les fibres polynosiques, ce qui est en accord avec ce que nous savons de la macrostructure de ces différents matériaux textiles (Voir chapitre II) ;

— que les α-celluloses I et II sont caractérisées par la présence de capillaires plus fins (50 à 70 Å), dont l'origine peut être attribuée à la disparition des β et γ-celluloses, lors des traitements effectués pour préparer ces échantillons.

b) *Calcul de* ΔH_s.

En portant les valeurs de dV_i et de ρ_i dans l'équation (VII.1), on obtient les effets thermiques $d(\Delta H_s)$ dus à la disparition de la surface interne dS_i de chaque catégorie de capillaires, lors de leur remplissage à chaque pression relative considérée. Le tableau XXXI donne le résultat de ces calculs dans le cas de la fibre Z 54.

TABLEAU XXXI

Intervalles dp	ρ_i en Å	dV_i en $cm^3.g^{-1}$	$dS_i = \frac{2dV_i}{\rho_i}$ en $cm^2.g^{-1}$	$d(\Delta H_s)$ en $cal.g^{-1}$
0,86-0,88	78	3.10^{-3}	$7,70.10^{3}$	0,013
0,88-0,90	93	4.10^{-3}	$8,60.10^{3}$	0,015
0,90-0,92	115	4.10^{-3}	$6,96.10^{3}$	0,012
0,92-0,94	149	5.10^{-3}	$6,72.10^{3}$	0,012
0,94-0,96	210	6.10^{-3}	$5,72.10^{3}$	0,010
0,96-0,98	354	8.10^{-3}	$4,52.10^{3}$	0,008
0,98-1,0	1075	49.10^{-3}	$9,80.10^{3}$	0,017

La somme des effets thermiques $d(\Delta H_s)$ est égale à 0,09 $cal.g^{-1}$.

Le calcul précédent a été présenté pour des capillaires supposés cylindriques. Nous avons montré dans une récente publication [50] qu'il peut être effectué aussi simplement en supposant les domaines capillaires constitués de failles d'épaisseur constante et de largeur et de profondeur données. Le résultat final est identique.

VII.1.2 — Détermination de l'effet thermique ΔH_n dû au mouillage de la surface externe de la fibre.

Comme nous l'avons fait pour les parois intérieures des capillaires, on peut estimer également que la surface extérieure des fibres cellulosiques, laissées au contact de la vapeur saturante pendant une durée suffisante, doit être recouverte d'une couche d'eau continue. L'effet thermique ΔH_n, enregistré au moment de l'immersion de ces fibres doit correspondre à la disparition de la surface entre ce film et la vapeur.

On aura donc :

$$\Delta H_n = A.\sigma \qquad \text{(VII.2)}$$

A étant la surface en $cm^2.g^{-1}$, pour la fibre à l'état gonflé à 100 % HR,
σ la tension superficielle de l'eau en $ergs.cm^{-2}$.

Or, la surface A_n d'une fibre à l'état anhydre est donnée par la relation :

$$A_n = \frac{2m}{d.r_f}$$

m étant la masse de l'échantillon,

d sa densité,

r_f son rayon déterminé par mesure du diamètre de coupes transversales, lorsque la section de la fibre est approximativement circulaire (cf. fig. 3-a et 3-b).

Dans le cas de la fibre polynosique Z 54 pour laquelle : d = 1,512 et r_f = 5,3 microns, on trouve A_a = 0,25 $m^2.g^{-1}$.

La surface A du même échantillon à l'état gonflé peut s'obtenir en faisant le produit :

$$A = A_a.G_a.G_d$$

G_a et G_d étant les taux de gonflement, axial et diamétral, donnés par ROCHAS [95] dans le cas de la fibre Z 54. La surface correspondante obtenue est alors

$$A = 0{,}28\ m^2.g^{-1}$$

En reportant cette valeur dans l'équation (VII.2), on peut alors calculer ΔH_a, soit 0,006 $cal.g^{-1}$.

En pratique, lorsque l'on mesure ΔH_a en fonction du temps, en laissant séjourner l'échantillon pendant des durées différentes en atmosphère de vapeur saturante avant de l'immerger dans l'eau liquide, on constate que la quantité de chaleur diminue et semble tendre vers une valeur limite, comme le montre le tableau suivant :

Durée du conditionnement en jours	ΔH_a cal . g^{-1}	A m^2 . g^{-1}
5	0,14	8,0
18	0,06	3,5
40	0,05	2,8

Au cours de cette opération, l'effet thermique enregistré pour une durée correspondante au temps de séjour adopté lors des mesures de sorption à 100 % HR, soit 15 jours environ, correspond à une surface réelle beaucoup plus importante que la surface apparente de la fibre. Or, les fibres cellulosiques régénérées présentent, au microscope électronique, de nombreuses failles longitudinales pour la plupart, dont la largeur atteint plusieurs milliers d'angstroems. Le calcul de ΔH_s effectué au § VII.1.1 ne tient pas compte de la chaleur de mouillage de ces espaces capillaires qu'on peut estimer, dans le cas de l'échantillon en question, à 0,06 calories.g^{-1} environ.

*
**

En tenant compte de la valeur calculée de ΔH_s et de la valeur expérimentale de ΔH_a, on peut alors étudier la variation de

$$\Delta Hn - (\Delta H_s + \Delta H_a) = \Delta H'n$$

en fonction de ν, fraction molaire d'eau liée, obtenue à l'aide de l'équation de HAILWOOD et HORROBIN. Comme on peut le constater sur la fig. 64, les valeurs de $\Delta H'_n$ ne sont proportionnelles à celles de ν qu'aux faibles humidités relatives. Il est donc probable que l'effet thermique

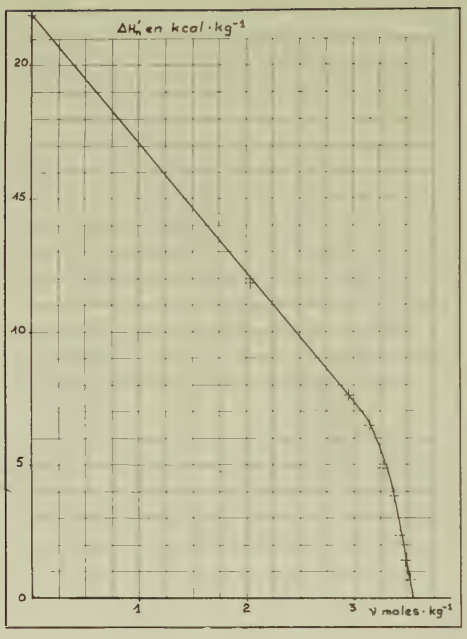


Fig. 64

important qui se superpose, aux humidités relatives moyennes, à la chaleur de formation de l'hydrate, doit être attribuée à un phénomène autre que la solvatation.

VII.2 — Hypothèse d'une pression interne dans la fibre.

Le fait que la relation $\Delta H'_n = f(\nu)$ ne soit pas linéaire, ne prouve pas que l'équation de Hailwood et Horrobin soit en contradiction définitive avec les données calorimétriques que nous avons obtenues.

L'excédent de chaleur dégagée aux humidités relatives moyennes et élevées par rapport à l'énergie de formation de l'hydrate, pourrait être envisagé comme une chaleur de dilution. Toutefois, selon cette hypothèse, elle devrait être faible, car elle serait censée correspondre à l'incorporation d'un liquide non solvatant à un polymère inerte.

Etant donné qu'il s'agit en réalité d'un effet thermique important, il est plus logique d'estimer que, dans les domaines accessibles, le réseau formé par les chaînes macromoléculaires liées entre elles dans chaque domaine cristallin voisin exerce une certaine pression $P_{(n)}$ sur l'eau qui pénètre dans la fibre au cours de l'absorption.

Pour un état d'équilibre donné du système considéré, une mole d'eau supplémentaire occupant un volume V_0 ne peut donc être introduite dans une masse infinie de fibre, qu'au prix d'un travail $P_{(n)}V_0$ nécessaire pour surmonter la pression interne qui y règne.

Au cours de la mesure d'une chaleur de mouillage ΔH_n produite lors de l'immersion dans l'eau d'une fibre conditionnée suivant le critère précédemment établi, dans une atmosphère définie où elle a atteint

une reprise molaire n, l'effet thermique $\Delta H'_n$ peut alors être représenté par l'équation suivante :

$$\Delta H'_n = Q\ (\nu_s - \nu) + V_o \int_n^{n_s} P_{(n)}\, dn \qquad \text{(VII.3)}$$

dans laquelle :

ν et ν_s représentent respectivement le nombre de moles d'eau liée, à l'équilibre considéré et sous la pression de vapeur saturante,

n et n_s le nombre de moles d'eau, correspondant à la reprise totale molaire dans les mêmes conditions,

Q la chaleur dégagée par la formation de l'hydrate.

Pour deux valeurs de n, n_1 et n_2 on peut écrire :

$$\Delta H'_1 - \Delta H'_2 = Q\ (\nu_2 - \nu_1) + V_o \int_{n_1}^{n_2} P_{(n)}\, dn$$

En admettant que, dans un très petit intervalle (n_1 n_2), on puisse considérer cette pression interne comme constante, on a alors :

$$\Delta H'_1 - \Delta H'_2 = Q\ (\nu_2 - \nu_1) + V_o \overline{P}\,\{\, n_1 n_2 \,\}\ (n_2 - n_1)$$

De cette relation, on peut tirer l'expression qui permet de calculer les pressions moyennes $\overline{P}\,\{\, n_1\, n_2 \,\}$ pour des intervalles (n_1 n_2) successifs :

$$\overline{P}\,\{\, n_1 n_2 \,\} = \frac{1}{V_o}\left[\frac{\Delta H'_1 - \Delta H'_2}{n_2 - n_1} - Q\,\frac{\nu_2 - \nu_1}{n_2 - n_1}\right] \qquad \text{(VII.4)}$$

TABLEAU XXXII

Variation de $P_{(n)}$ *en fonction de* n *(fibre Z 54)*

% HR	n en moles . Kg^{-1}	$P_{(n)}$ en atmosphères
0	0	0
12	2,42	18
33,6	4,31	1590
44	5,13	1800
55	6,13	1765
65	7,25	1607
75	8,70	1345
85	10,76	769
93,2	13,18	315
100	16,19	227

Pour chaque intervalle pris en considération, les deux termes du second membre de cette expression peuvent être déterminés à partir des courbes expérimentales $\nu = f(n)$ et $\Delta H'_n = f(n)$.

Le tableau XXXII donne les valeurs de $P_{(n)}$ en atmosphères obtenues dans le cas de la fibre Z 54, en fonction de la reprise molaire n correspondant à différentes humidités relatives.

La fig. 65 rend compte de la variation de cette pression en fonction de la quantité molaire d'eau sorbée.

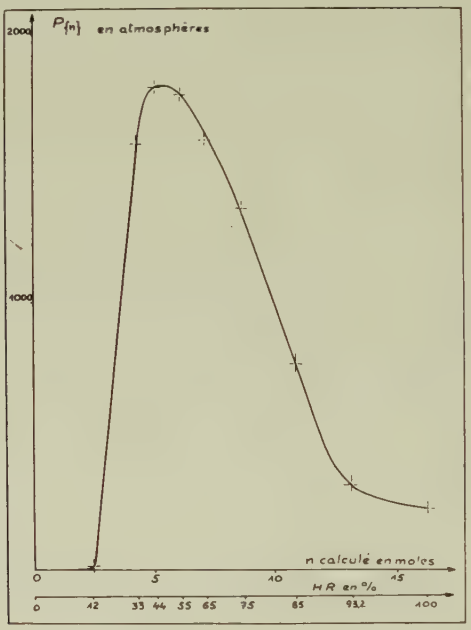


Fig. 65

Lorsque l'on étudie graphiquement la variation de $P_{(n)}$ en fonction de n, comme l'exprime la relation (VI.4), on peut constater qu'elle reste d'abord très faible aux basses pressions, tant que la majeure partie de l'eau est absorbée sous forme d'hydrate. Elle croît ensuite brusquement, pour atteindre un maximum situé un peu au-delà du point d'inflexion de l'isotherme de sorption correspondante. Cette augmentation rapide coïncide avec l'apparition de quantités importantes d'eau libre dans le polymère. Au-delà, la pression $P_{(n)}$ diminue jusqu'à ce que la fibre ait atteint une reprise correspondant à 85 % d'humidité relative, valeur pour laquelle elle tend vers une valeur minimale.

Il est difficile de contrôler l'existence effective de cette pression interne par une expérience directe, mais certaines observations faites par d'autres auteurs rendent cette hypothèse assez vraisemblable.

Rochas [95] a montré en effet, que, si le taux de gonflement pondéral des fibres cellulosiques croît linéairement avec la quantité d'eau qu'elles contiennent, les taux de gonflement, diamétral et axial, ne donnent une relation linéaire en fonction de la reprise que jusqu'à 85 % d'humidité relative environ. Entre 85 et 100 % HR, les variations dimensionnelles de la fibre sont très faibles.

De même, SPEAKMAN [96] a constaté que la rigidité de torsion de fibres de laine varie linéairement en fonction de la quantité d'eau qu'elles absorbent. Par contre, on observe une variation très faible de cette propriété mécanique dans le domaine des humidités relatives supérieures à 85 %, où se développe l'absorption capillaire.

Enfin, nous-mêmes avons montré dans une récente publication [97] qu'à reprises égales, la pression interne P_a existant dans une fibre cellulosique en équilibre d'absorption, est plus grande que la pression interne P_d, régnant dans le même échantillon en équilibre de désorption. Ce résultat paraît en accord avec le fait observé par COLLINS [93] qu'à reprises égales, la section transversale d'une fibre cellulosique est plus importante en absorption qu'en désorption.

Ces quelques considérations, qui font appel à des domaines d'investigation différents, semblent donner à la notion de pression interne un fondement expérimental obtenu certes d'une manière indirecte, mais qui nous a paru suffisant pour pouvoir en admettre l'existence.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Si l'on veut dresser le bilan de ce travail, il faut en considérer successivement trois aspects :

— les techniques de mesures élaborées,

— les résultats expérimentaux obtenus,

— l'analyse et l'exploitation de ces résultats.

Deux méthodes de mesure, fidèles et précises : l'une pour déterminer les isothermes de sorption, l'autre pour évaluer les chaleurs de mouillage des fibres et, de là, les effets thermiques qui accompagnent la pénétration de l'eau dans le polymère, ont été mises au point.

La première permet de détecter des différences de poids extrêmement faibles ($1/100\,000^e$) et par conséquent de mettre en évidence des variations de sorption très petites, affectant la troisième décimale de la reprise. Cette technique de mesure présente un fiabilité remarquable, puisqu'elle nous a permis d'effectuer en toute sécurité des expériences continues qui ont duré près de deux ans. D'autre part, étant donné sa sensibilité, elle s'est révélée particulièrement bien adaptée à l'étude de la sorption des fibres très hydrophobes.

La seconde permet de déterminer avec une précision de l'ordre de 0,01 $cal.g^{-1}$ les chaleurs de mouillage et éventuellement les chaleurs de dissolution des fibres textiles. Elle est basée sur l'emploi d'un microcalorimètre à conduction type CALVET, capable des performances nécessaires, mais qui n'a pas été spécialement conçu pour l'étude des substances fibreuses. En conséquence, un certain nombre de dispositifs de mesure exigés par l'état fibreux des matériaux à étudier et leur réactivité vis-à-vis de la vapeur d'eau, ont dû être réalisés et éprouvés.

L'ensemble de ces équipements, dont le développement se poursuit dans notre laboratoire, trouvent chaque jour des applications nouvelles dans l'étude des domaines accessibles des fibres textiles.

⁂

Ces moyens d'investigation mis au point, nous nous sommes attachés à étudier certains aspects fondamentaux de la sorption qui méritaient d'être précisés.

Pour cela, nous avons déterminé successivement sur un ensemble de fibres de nature et de caractéristiques bien établies :

— les isothermes d'absorption et de désorption à 20° C,

— l'importance des effets thermiques qui accompagnent la pénétration de l'eau dans le polymère,

— les vitesses avec lesquelles se déroulent ces processus, plus spécialement au voisinage des équilibres.

Parmi les résultats les plus marquants que nous avons obtenus, nous avons prouvé expérimentalement que lorsqu'un système eau-fibre évolue à pression de vapeur relative constante, l'absorption comme la désorption s'effectuent en deux phases successives :

— dans la première, l'eau pénètre dans la fibre ou en sort avec un effet thermique important. Au terme de cette phase initiale, les chaleurs de mouillage enregistrées sont, à reprises égales, identiques en absorption et en désorption ;

— dans la seconde, le processus de sorption se poursuit, dans un cas comme dans l'autre, sans effet thermique mesurable.

A l'équilibre, qui caractérise la fin de ce deuxième stade, les systèmes eau-cellulose présentent une hystérésis de sorption effective. Ce phénomène, que l'on peut attribuer à la rigidité macromoléculaire des fibres cellulosiques, n'existe pas dans le cas de polymères plus souples, comme les polyamides et le polyester.

Enfin, nous avons étudié l'évolution des systèmes eau-fibre à l'intérieur de la zone d'hystérésis lorsqu'on leur fournit l'énergie nécessaire pour les faire passer d'un état d'équilibre de désorption à un état d'équilibre d'absorption. Nous avons pu montrer, en particulier, que lorsque l'on fait croître peu à peu la pression de vapeur relative sous laquelle un système eau-cellulose a été conditionné en désorption, la forme de l'isotherme de transition est différente suivant que ce dernier se trouve dans un état d'équilibre conventionnel ou dans un état d'équilibre vrai.

L'analyse de ces résultats, effectuée sur des bases thermodynamiques fondées, nous a permis de vérifier que l'absorption de vapeur d'eau par les fibres peut être considérée comme le résultat d'une mise en solution d'eau dans le polymère, au cours de laquelle ce dernier subit une hydratation partielle.

Cette hypothèse paraît vraisemblable, car elle conduit, dans le cas des fibres cellulosiques en particulier, à une énergie de liaison entre les groupes — OH de la cellulose et l'eau liée en accord avec celle que l'on peut attendre d'une liaison hydrogène de ce type. Elle permet, d'autre part, d'évaluer des proportions de domaines accessibles à la vapeur d'eau, sensiblement égales à celles que l'on peut obtenir par des méthodes physiques différentes.

Toutefois, les chaleurs de mouillage, à partir desquelles nous avons déterminé l'intensité de ces interactions, comprennent d'autres effets thermiques associés à celui qui correspond à l'hydratation du polymère. En effet, même après avoir déduit ceux qui sont dus à la disparition de l'énergie superficielle contenue dans le film d'eau recou-

vrant la totalité de la surface de la fibre en contact avec la vapeur, il se manifeste encore un effet thermique important qui ne peut être attribué à la formation de l'hydrate. On peut admettre qu'il représente le travail qu'il faut effectuer pour faire pénétrer l'eau dans la fibre au cours de l'absorption. Bien que la pression interne ainsi établie ne puisse être évaluée qu'à partir du dégagement de chaleur produit pour la créer, son existence semble pouvoir être confirmée par les modifications dimensionnelles et les variations des propriétés mécaniques des fibres en fonction de leur reprise.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] URQUHARDT A.R. et WILLIAMS A.M. — *J. Text. Inst.*, 1924, **15,** T 138 ; 1925, **16,** T 155 ; 1926, **17,** T 38.

[2] URQUHARDT A.R. et ECKERSALL N. — *J. Text. Inst.*, 1932, **23,** T 163.

[3] ARGUE G.H. et MAASS O. — *Canad. Res. J.*, 1935, **13 B,** 156 .

[4] KANE D.E. — *J. Polym. Sc.*, 1955, **18,** 405.

[5] STIERLIN H. — *Text. Runds.*, 1946, **1,** 163.

[6] TONER R.K., BOWEN C.F. et WHITWELL I.C. — *Text. Res. J.*, 1949, **1,** 755.

[7] HEARLE J.W. — *J. Text. Inst.* 1953, **44,** T 117.

[8] DIEMUNSCH J. et CHABERT J. — *Bull. I.T.F.*, 1962, **102,** 887.

[9] LAUTERBACH K.E., LASKINS et LEACH L. — *J. Franklin Inst.*, 1950, **250,** 13.

[10] HARRIS B.L. et EMMETT PH. — *J. Phys. Chem.*, 1949, **53,** 811.

[11] FREY H.J. et MOORE W.J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70,** 3644.

[12] TAYLOR J.B. — *J. Text. Inst.*, 1952, **43,** T 489.

[13] DIEMUNSCH J. et CHABERT J. — *Bull. I.T.F.*, 1966, **121,** 179.

[14] WINK W.A. — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **18,** 251.

[15] HERMANS P.H. — « Physics and Chemistry of Celluloses Fibers », ELSEVIER PUBLISHING Co, 1949 ; « Contribution à l'étude des fibres cellulosiques », DUNOD, Paris, 1952.

[16] AYER J.E. — *J. Polym. Sc.*, 1956, **21,** 455.

[17] DENTON J. — *J. Text. Inst.*, 1956, **47,** T 1570.

[18] GREGG S.G. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 561.

[19] EYRAUD C. — *Laboratoires*, 1955, **12,** 1.

[20] WIEDEMANN H.G. — *Chem. Ing. Tech.*, 1964, **36,** 1105.

[21] Mc BAIN J.N. et BAKR A.M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48,** 690.

[22] GRINDBERG B. — *Annales de Chimie*, 1951, **6,** 489.

[23] NIKITIN E.N. — *Bull. Ac. Sc. U.R.S.S.*, 1953, **4,** 565.

[24] WAHBA M. et NASHED S. — *J. Text. Inst.*, 1957, **48,** 1.

[25] JEFFRIES R. — *J. Text. Inst.*, 1960, **51,** T 339, 399, 411.

[26] SEBENDA J. et PUFFR R. — *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1964, **29,** 60.

[27] WIEGERINK J.G. — *Text. Res. J.*, 1940, **10,** 334.

[28] BRUNAUER S. — « The Physical Absorption of Gases and Vapours ». — CLARENDON PRESS, Oxford and Princeton University Press, Princeton, 1945.

[29] STOWE V.M. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56,** 484.

[30] BRIGHT N.F.H., CARSON T. et DUFF G.M. — *J. Text. Inst.*, 1953, **44,** T 587.

[31] Rees W.H. — *J. Text. Inst.*, 1948, **39,** T 351.

[32] Guthrie J.C. — *J. Text. Inst.*, 1949, **40,** T 489.

[33] Boyd G.E. et Harkins W.D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64,** 1190.

[34] Morisson J.L. et Dzieciuch M.A. — *Canad. J. Chem.*, 1959, **37,** 1379.

[35] Tian A. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1923, **33,** 427.

[36] Calvet E. et Prat H. — « Microcalorimétrie », Masson, Paris, 1956.

[37] Calvet E. et Guillaud C. — *C.R. Ac. Sc. Paris*, 1965, **260,** 525.

[38] Zettlemoyer A.C., Young G.J., Chessick J.J. et Healey F.H. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57,** 649.

[39] Balceryk P., Boivinet E. et Calvet E. — *C.R. Ac. Sc. Paris*, 1963, **256,** 3674.

[40] Peirce F.J. — *J. Text. Inst.* 1929, **20,** T 133.

[41] Speakman J.B. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1930, **49,** T 305.

[42] Loasby G. — *J. Text. Inst.*, 1943, **34,** P 45.

[43] Hoover S.R. et Mellon E.F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72,** 2562.

[44] Mc Laren A.D. et Rowen J.W. — *J. Polym. Sc.*, 1951, **7,** 289.

[45] Roffs W.J. — « Fibers Plastics and Rubbers ». — Butterworth's Scientific Publications, 1956.

[46] Meredith R. — *J. Text. Inst.*, 1957, **48,** T 163.

[47] Brever D.K. et Valentine L. — *J. Appli. Chem.*, 1958, **8,** 103.

[48] Brever D.K. et Valentine L. — *J. Text. Inst.*, 1958, **49,** T 95.

[49] Diemunsch J. et Banderet A. — *C.R. Ac. Sc. Paris*, 1964, **258,** 4719.

[50] Diemunsch J. et Chabert J. — *Bull. I.T.F.*, 1965, **117,** 201.

[51] Doree CH. — « Les méthodes de la chimie de la cellulose », Dunod, 1949, p. 100.

[52] Taylor G.B. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69,** 635.

[53] Conix A. — *Makromol. Chem.*, 1958, **26,** 226.

[54] Carson F.T. et Worthington V. — Nat. Bur. Stds Circular C, 1946, 453.

[55] Wexler A. et Hasegawa S. — *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 1954, **53,** 1, 2512.

[56] Hearle J.W. — *J. Text. Inst.*, 1953, **44,** T 123.

[57] — Norme allemande DIN 53802, *Textil Praxis*, 1953, 341.

[58] — Landolt Borstein, BA 5, 1319 - BA 8, 2499.

[59] — *Zeit. Physik Chem.*, 1910, **70,** 519.

[60] — International Critical Tables, **1,** 68 (Mc Graw-Hill Book et Cy, New York, 1927).

[61] Huttig F.H. et Renscher — *Zeit. Anorg. Chem.*, 1924, **137,** 155.

[62] Adgar G. et Swan W.O. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 570.

[63] Van't Hoff J.H. Armstrong E.F. et Hinrichsen W. — *Zeit. Physik Chem.*, 1903, **45**, 257.

[64] Hodgman C.D., Weast R.C. et Selby S.M. — Handbook of Chemistry and Physics Chemical Rubber Publishing Co, 1955.

[65] Calvet E. et Prat H. — « Récents progrès en microcalorimétrie », Dunod, 1958.

[66] Calvet E. — *C.R. Ac. des Sciences*, 1953, **236**, 377.

[67] Calvet E. — *C.R. Ac. des Sciences*, 1953, **236**, 486.

[68] Greyson J. et Levi A.A. — *J. Polym. Sc.*, 1963, A I, 3333.

[69] Bouriot J. — *Bull. I.T.F.*, 1961, **94**, 7.

[70] Koshimo A. et Tagawa T. — *J. Appl. Polym. Sc.*, 1965, **9**, 45.

[71] Argue G.H. et Maass O. — *Canad. Research J.*, 1935, **12**, 564.

[72] Wahba M. — *J. Phys. et Colloïd. Chem.*, 1950, **54**, 1148.

[73] Specklin R. — *Bull. I.T.F.*, 1957, **66**, 1.

[74] Cooper D.N. et Ashpole D.K. — *J. Text. Inst.*, 1959, **50**, T 223.

[75] De Groot S.R. — « Thermodynamics of Irreversible Processes », North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1961.

[76] Howsmon J.A. — *Text. Res. J.*, 1949, **19**, 152.

[77] Chabert J. et Diemunsch J. — *Bull. I.T.F.*, 1962, **99**, 205.

[78] Hailwood A.J. et Horrobin S. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42 B**, 84.

[79] Nicholls C.H. et Speakman J.B. — *J. Text. Inst.*, 1955, **46**, T 425.

[80] Mann J. et Marrinan H.J. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 481.

[81] Valentine L. — *J. Polym. Sc.*, 1958, **27**, 313.

[82] Jeffries R. — *J. Appl. Polym. Sc.*, 1964, **8**, 1213.

[83] Lefebvre S.G., Lude A.C. et Larticle M. — *J. Appl. Polym. Sc.*, 1964, **8**, 2305.

[84] Flory P.J. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **9**, 660 ; 1942, **10**, 51.
Huggins M.L. — *Am. N.Y. Acad. Sc.*, 1942, **43**, 1.

[85] Rowen J.W. et Simha R. — *J. Phys. and Colloïd. Chem.*, 1949, **53**, 921

[86] Toru Kawai — *J. Polym. Sc.*, 1959, **37**, 181.

[87] Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.

[88] Langmuir I. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361.

[89] Meyer K. et Mark H. — *Zeitschr. f. Physik. Chem.*, 1940, **2 B**, 249

[90] Grojean H. et Hess K. — *Koll. Zeitschr.*, 1952, **129**, 128.

[91] Odincow P. — *Latwijas P.S.R. Zinatu Akademijas Vestis.* 1957, **6,** 119.

[92] Berestnew W.A., Litkina M.B., Gatowskaja T.W. et Kargin W.A. — *Chim. Wolokna,* 1962, **1,** 71.

[93] Collins' G.E. — *J. Text. Inst.,* 1930, **21,** T 311.

[94] Young D.M. et Crowell A.D. — « Physical adsorption of gases ». — Butterworths, London, 1962.

[95] Rochas P. et Henno J. — *Bull. I.T.F.,* 1957, **65,** 70. « Etudes sur les fibres polynosiques ». — Inst. Text. de France, 1962.

[96] Speakman J.B. — *Trans. Faraday Soc.,* 1944, **40,** 6.

[97] Chabert J., Diemunsch J., Banderet A. et Meybeck J. — *J. Text. Inst.,* 1966, **57,** T 157.

RÉSUMÉ

Au cours de ses travaux, l'auteur a mis au point et développé deux techniques de mesure, fidèles et précises :

— l'une pour établir les isothermes de sorption,

— l'autre pour déterminer les chaleurs de mouillage.

Ces moyens d'investigation ont permis de préciser certains aspects fondamentaux nouveaux de la sorption :

— égalité des chaleurs de mouillage, à reprises d'absorption et de désorption égales,

— distinction de zones thermiques ou athermiques, au cours des transformations des systèmes eau-fibres, à pression constante,

— absence ou existence d'hystérésis de sorption, selon les fibres,

— caractérisation des isothermes de transition dans la zone d'hystérésis présentée par les fibres cellulosiques.

Ces résultats ont également permis :

— de vérifier dans quelle mesure une théorie de solution avec formation d'hydrate pouvait s'appliquer à la sorption,

— de montrer que l'utilisation des équations basées sur une telle hypothèse fournit des informations utiles pour l'étude de la structure complexe des domaines accessibles des polymères fibreux,

enfin de suggérer l'existence d'une pression interne dans la fibre et d'en évaluer l'importance au cours de la sorption.

SUMMARY

Two measurement procedures both of which reliable and accurate have been worked out and developed from the author's work :

— one for setting up sorption isotherms,

— the other for assessing wetting out heats.

Precise and new basic aspects of the sorption process have been derived :

— identity of wetting out heats for identical absorption and désorption moisture regains,

— distinction between thermic and non-thermic areas during transformations of water-fibre systems at constant pressure,

— freedom from, or existence of, sorption hysteresis dependent upon the type of fibres,

— characterization of transition isotherms within the hysteresis area shown by cellulosic fibres.

Results also have made the following possible :

— ascertainment of how far any solution theory involving hydrate build up will be applicable to sorption,

— demonstration that using equations based on the foregoing assumption will provide information likely to help investigating the complex structure of accessible regions in fibrous polymers,

— finally, suggestion of the existence of some amount of pressure inside the fibre and estimate of the magnitude there of during the sorption process.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	9
I - **Etude des différentes techniques proposées dans la littérature**	12
I.1 - Mesures de sorption de vapeur d'eau par les fibres	12
I.2 - Mesure des effets thermiques accompagnant la sorption de vapeur d'eau par les fibres	14
II - **Références et caractérisations des fibres textiles utilisées**	17
II.1 - Fibres cellulosiques	18
II.2 - Fibres d'alcool polyvinylique ou vinylals	20
II.3 - Fibres de polyamides et polyester	24
II.4 - Fibres de laine	24
III - **Description des techniques utilisées**	25
III.1 - Techniques utilisées pour les mesures de sorption	25
III.2 - Techniques utilisées pour les mesures de chaleur de mouillage	32
IV - **Influence des traitements préalables subis par les fibres sur leur reprise à l'équilibre ainsi que sur les effets thermiques qui accompagnent la sorption**	39
IV.1 - Purification des échantillons	39
IV.2 - Nécessité des traitements de relaxation	41
V - **Exposé des résultats expérimentaux**	48
V.1 - Détermination des isothermes d'absorption et de désorption	48
V.2 - Etude des effets thermiques accompagnant la sorption	59
V.3 - Etude de la zone d'hystérésis délimitée par le cycle intégral de sorption établi selon le critère conventionnel d'équilibre	63
VI - **Etude analytique des processus d'absorption et de désorption**	78
VI.1 - Application d'une théorie de solution faisant intervenir la formation d'hydrate	78
VI.2 - Théories dans lesquelles les systèmes eau-fibres sont assimilés à des solutions macromoléculaires	88
VI.3 - Application d'une théorie physique de l'absorption	88
VII - **Etude des domaines capillaires. Hypothèse d'une pression interne dans la fibre**	91
VII.1 - Etude des domaines capillaires susceptibles de se remplir aux humidités relatives élevées	91
VII.2 - Hypothèse d'une pression interne dans la fibre	96
CONCLUSIONS GENERALES	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	102

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

« Les phénomènes électrostatiques dans l'industrie textile »

Vu et approuvé :

Paris, le 3 Juin 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE

Le Directeur de la publication : Raymond THIEBAUT
Imprimerie de l'Industrie Textile — C. 3667 — D.L. 338